

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

JÚLIA DE CARVALHO PEREIRA

CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SUPERFÍCIE DE
SÍLICA, COM POSTERIOR DEPOSIÇÃO DE GRUPO LUMINESCENTE PARA
FUTURA APLICAÇÃO EM SENSORES ÓTICOS

CURITIBA
2016

JÚLIA DE CARVALHO PEREIRA

CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SUPERFÍCIE DE
SÍLICA, COM POSTERIOR DEPOSIÇÃO DE GRUPO LUMINESCENTE PARA
FUTURA APLICAÇÃO EM SENSORES ÓTICOS

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Engenharia e
Ciência dos Materiais, no Curso de Pós-
Graduação em Engenharia e Ciência dos
Materiais, Setor de Tecnologia, Universidade
Federal do Paraná.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Marcela Mohallem Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Fernando Molin

CURITIBA
2016

P436c

Pereira, Júlia de Carvalho

Crescimento de nanopartículas de ouro em superfície de sílica, com posterior deposição de grupo luminescente para futura aplicação em sensores óticos/ Júlia de Carvalho Pereira. – Curitiba, 2016.

129 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais - PIPE, 2016.

Orientador: Marcela Mohallem Oliveira – Co-orientador: Fernando Molin.

Bibliografia: p. 123-129.

1. Nanopartículas. 2. Ouro. 3. Detectores. 4. Plasmons - Absorção. I. Universidade Federal do Paraná. II. Oliveira, Marcela Mohallem. III. Molin, Fernando. IV. Título.

CDD: 539.77




UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais- PIPE
Setor de Tecnologia

RELATÓRIO DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Aos vinte e seis do mês de fevereiro de 2016, na Sala de video-conferência CESEC - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pelo Prof. Dr. César Augusto Dartora, vice-coordenador do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a trecentésima quinta defesa de dissertação de mestrado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, além do coordenador do Curso de Pós-Graduação, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Prof.^a Dr.^a Marcela Mohallem Oliveira (UFPR), Leni Campos Akcelrud (UFPR), Renata Danielle Adati (UFPR). Às 13:30 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando a candidata **JÚLIA DE CARVALHO PEREIRA** a fazer a apresentação da dissertação de mestrado intitulada **“CRESCIMENTO DE NANOPARTÍCULAS DE OURO EM SUPERFÍCIE DE SÍLICA, COM POSTERIOR DEPOSIÇÃO DE GRUPO LUMINESCENTE PARA FUTURA APLICAÇÃO EM SENSORES ÓPTICOS.”** O referido trabalho teve a co-orientação do Prof. Dr. Fernando Molin. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a dissertação e a arguição, a banca decidiu pela aprovação da candidata, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

Curitiba, 26 de fevereiro de 2016.


Prof.ª Dr.ª Marcela Mohallem Oliveira
Orientadora


Prof.ª Dr.ª Leni Campos Akcelrud
Examinador


Prof.ª Dr.ª Renata Danielle Adati
Examinador


Prof. Dr. César Augusto Dartora
Vice-Coordenador do PIPE

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais por todo o amor, carinho, dedicação e paciência na minha criação e educação, em especial à minha mãe pelo apoio às minhas decisões.

À minha família pelo constante incentivo.

À minha amiga Ana por estar sempre comigo e por me mostrar que a vida deve ser aproveitada e não apenas vivida.

À Professora Doutora Marcela Mohallem Oliveira pela orientação ao longo do projeto, pela paciência, apoio e incentivo.

Ao Professor Doutor Fernando Molin pela coorientação ao longo do projeto, pela paciência e disposição para tirar minhas dúvidas relacionadas à Química Orgânica, pelo apoio e incentivo.

Às Professoras Doutoras Leni Campos Akcelrud, Renata Danielle Adati, Lucimara Stolz Roman e Márcia Muller por aceitarem fazer parte da banca de defesa.

Ao Professor Doutor Ismael Leandro Graff por aceitar fazer parte da banca de qualificação.

Ao Grupo de Química de Nanomateriais (GQNano) da UTFPR por proporcionar o uso da estrutura necessária para a realização deste trabalho, bem como ao Professor Doutor José Aldo Gorgatti Zabin e ao Grupo de Química de Materiais (GQM) da UFPR por proporcionarem o uso dos equipamentos necessários para a realização deste trabalho.

Ao Núcleo de Excelência em Nanoquímica e Nanomateriais (NENNAM) pelo auxílio no projeto.

À colega Bárbara Heidemann e ao Professor Doutor José Luís Fabris da UTFPR pela colaboração no projeto.

Aos colegas Étor Gonçalves Lucca e Luis Augusto Suassuna e Bega pela realização da leitura das amostras de tz, tz-SH e oxa-SH no NMR e ao Professor Doutor Andersson Barison por proporcionar o uso do espectrômetro de NMR do centro de ressonância magnética do departamento de química da UFPR.

À colega Samantha Husmann pela leitura das lamínulas no difratômetro de raios X e no SEM-EDS e também pelo fato de estar sempre disposta a ajudar com a pesquisa e com as demais caracterizações.

Ao colega Eduardo G. Cividini Neiva pela leitura das lamínulas no difratômetro de raios X.

À colega Luana Wouk pela leitura das lamínulas no fluorímetro.

À colega Carolina de Matos pela leitura das lamínulas no espectrômetro de infravermelho e no microscópio de força atômica.

Ao colega André Krasinski pela leitura das lamínulas no espectrômetro de infravermelho.

Ao Professor Doutor Tiago Pacheco pela leitura das lamínulas no espectrômetro de infravermelho.

Ao CNPq pela bolsa de mestrado fornecida durante a realização do trabalho.

Aos meus amigos Camila, Celso, Joicy, Lilian, Lis, Mauricius, Nai, Renato e Scremin, que me ajudaram a relaxar e desestressar sempre que possível, para eu não surtar completamente durante o mestrado.

Aos colegas do GQNano, Carla, Mexicano e Thiago por terem me ajudado a passar mais facilmente por este processo.

Ao povo do laboratório de Orgânica da UTFPR, Bruna, Étor, Guilherme, Luis e Morgana, pelas risadas, bolos e tortas, por me ajudarem com as minhas sínteses (especialmente ao André, que dedicou boa parte do seu tempo me ajudando com as rotas sintéticas), terem paciência com minhas dúvidas corriqueiras e por mostrarem que a orgânica também pode ser divertida (não tanto quanto a inorgânica, obviamente).

RESUMO

Dentre as nanopartículas (NPs) metálicas, as de ouro (AuNPs) são as mais estudadas e aplicadas e possuem potencial aplicação em sensores de fibra óptica. Controlando algumas características das NPs, acredita-se que pode-se chegar a aumentar a sensibilidade de um sensor. A banda de absorção de um determinado conjunto de NPs metálicas depende do tamanho, da forma, do metal que compõe a NP e de outros fatores, como o meio que as circunda. Esta banda, denominada banda de absorção *plasmon*, ocorre em função da ressonância dos elétrons de superfície frente à exposição a radiação eletromagnética de comprimento de onda específico. A ocorrência da banda *plasmon* faz com que sensores com AuNPs depositadas na superfície diferenciem pequenas mudanças no índice de refração próximas à superfície do material, sendo possível criar um sensor de ressonância *plasmon* de superfície altamente eficiente. A deposição de grupos orgânicos luminescentes sobre este filme de AuNPs visa melhorar ainda mais as características do sensor. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi o crescimento de AuNPs em lamínulas de sílica com posterior deposição de tz, tz-SH e oxa-SH alquilados para que, futuramente, estes filmes possam ser aplicados diretamente na superfície de fibras ópticas, e analisar como estas nanopartículas, juntamente com os grupos tz, tz-SH e oxa-SH, se comportam na superfície de sílica. Para isso, foram utilizadas lamínulas de microscopia óptica, que foram funcionalizadas com 3-aminopropiltrietoxissilano, e em seguida recobertas com solução de ácido tetracloreáurico, e então reduzidas com boroidreto de sódio. Foram feitas soluções com os grupos orgânicos e as lamínulas com os filmes foram expostas a estas soluções e depois ao ar para que o solvente evaporasse, ficando apenas os grupos orgânicos ligados às AuNPs. Os compostos orgânicos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (NMR-¹H) e as lamínulas por difração de raios X (XRD), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e de UV-Vis. Os espectros de NMR-¹H mostraram que todos os compostos orgânicos foram obtidos satisfatoriamente. O AFM comprovou a modificação da superfície da lamínula e a obtenção e homogeneidade do filme. Com os resultados de SEM-EDS verificou-se a presença do filme de AuNPs nas amostras, bem como a comprovação da presença de Au. No espectro de uma das amostras foi observado um pico relativo ao enxofre, o que pode ser relacionado com a presença do oxa-SH na amostra. Nem a cristalinidade tampouco o tamanho aproximado das AuNPs foram alterados com a presença do grupo orgânico, de acordo com os resultados de XRD e TEM. Os espectros de FTIR mostraram que houve a deposição do oxa-SH nas AuNPs do filme formado. A banda *plasmon* foi intensificada com a presença dos grupos orgânicos luminescentes. Com as caracterizações realizadas, comprovou-se a intensificação da banda *plasmon* na presença do tz, tz-SH e do oxa-SH, de forma que, ao aplicar a rota num sensor de fibra ótica, este se torne mais sensível e detecte mudanças mais discretas nos índices de refração dos seus analitos.

Palavras-chave: Nanopartículas de ouro. Sensores. Absorção *plasmon*.

ABSTRACT

Among the metallic nanoparticles (NPs), the gold ones (AuNPs) are the most studied and applied and have a potential application in optic fiber sensors. Controlling characteristics of the NPs, we believe that it is possible to enhance a sensor's sensibility. The absorption band of a particular set of metallic NPs depends on size, shape, metal that composes the NP and other factors, such as the surrounding environment. This absorption band is called plasmon absorption band, occurring due to the surface electrons resonance upon the exposition to a specific wavelength of electromagnetic radiation. The occurrence of the plasmon band, makes the sensors with deposited AuNPs on their surface differentiate small changes in the refractive index close to the material's surface, making it possible to create a highly efficient surface plasmon resonance sensor. The deposition of luminescent organic groups on this AuNPs film aims to improve even more the sensor's characteristics. Therefore, the objective of this work was the growth of AuNPs on silica, with subsequent deposition of alkylated tz, tz-SH and oxa-SH, for future application of these films on the surface of optic fibers and to analyze how these NPs, along with tz, tz-SH and oxa-SH groups, behave on silica surface. For that, it was used coverslip microscope slides, which were functionalized with 3-aminopropyltriethoxysilane and in sequence coated with chloroauric acid solution and then reduced with sodium borohydrate. Solutions were made with the organic groups, and the coverslip of optical microscopy slides with the films were exposed to these dispersions and then to air, so that the solvent could evaporate, remaining only the organic groups linked to the AuNPs. The organic compounds were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR-¹H) and the slides by X-ray diffraction (XRD), atomic force microscopy (AFM), scanning electron microscopy with energy dispersive X ray spectroscopy (SEM-EDS), transmission electron microscopy (TEM), infrared spectroscopy (FTIR) and UV-Vis spectroscopy. The NMR-¹H spectra showed that all organic compounds were satisfactorily obtained. The AFM proved the modification of the coverslip's surface and the obtainment and homogeneity of the film. With the SEM-EDS results, the presence of the AuNPs film was verified, as well as it was proved the presence of Au. At one of the samples spectrum, it was observed a peak referred to sulphur, what may be related to the presence of oxa-SH on the sample. Neither the crystallinity nor the approximate size of the AuNPs were altered with the presence of the organic group, according to the results of XRD and TEM. The FTIR spectra showed that the deposition of the oxa-SH occurred over the AuNPs film. The plasmon band was intensified with the presence of the luminescent organic groups. With these characterizations, the intensification of the plasmon band in the presence of tz, tz-SH and oxa-SH was proved, in a manner that, applying the route on a fiber optic sensor, it becomes more sensitive and detect more discrete changes on refraction indexes of its analytes.

Key-words: Gold nanoparticles. Sensors. Plasmon absorption.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DO DESLOCAMENTO DA NUVEM ELETRÔNICA DOS ELÉTRONS DE CONDUÇÃO PARA UMA NP METÁLICA EM RESPOSTA À EXCITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, MOSTRANDO A COMPONENTE ELÉTRICA.....	21
FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE UM SENSOR DE FIBRA ÓTICA	22
FIGURA 3 - ESQUEMA DEMONSTRATIVO DA DIFERENÇA ENTRE FIBRA ÓTICA COM E SEM REDE RE BRAGG.....	24
FIGURA 4 - ESQUEMA DO PRINCÍPIO OPERACIONAL DE UMA REDE DE BRAGG EM FIBRA ÓTICA	25
FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL (a) DO ARRANJO CRISTALINO SIMÉTRICO E PERIÓDICO DE UM CRISTAL DE COMPOSIÇÃO M_2O_3 , SENDO M UM METAL, E (b) REPRESENTAÇÃO DA REDE DO VIDRO DO MESMO COMPOSTO, MOSTRANDO A AUSÊNCIA DE SIMETRIA E PERIODICIDADE.....	26
FIGURA 6 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO APTES	27
FIGURA 7 - DIAGRAMA DE JABLONSKI.....	29
FIGURA 8 - ESTRUTURAS DO 5-(4-(DECILOXI)FENIL)-2H-TETRAZOL (tz), DO 3-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1H-TETRAZOL-1-IL)PROPANO-1-TIOL (tz-SH) E DO 3-(4-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)FENOXI)PROPANO-1-TIOL (oxa-SH).	31
FIGURA 9 - FORMAS TAUTOMÉRICAS DO ANEL TETRAZOL.....	31
FIGURA 10 - FORMAS DE COORDENAÇÃO DO ANEL TETRAZOL COM ÍONS METÁLICOS.....	32
FIGURA 11 - PROCESSO DE NMR; A ABSORÇÃO OCORRE QUANDO $\nu = \omega$	35
FIGURA 12 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM DIFRATÔMETRO DE RAIOS X.....	37
FIGURA 13 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM UM CRISTAL.....	38

FIGURA 14 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO FUNCIONAMENTO DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA.....	40
FIGURA 15 - IGUALDADE DE FORÇAS DE INTERAÇÃO EM PICOS DIFERENTES (a) E (b) DE UMA MESMA AMOSTRA.....	41
FIGURA 16 - MODOS NÃO CONTATO (a) E CONTATO (b) DE INTERAÇÃO.	41
FIGURA 17 - PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO SEM-EDS, ONDE RX SÃO RAIOS X, ES ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, ER ELÉTRONS RETROESPALHADOS E EA ELÉTRONS ABSORVIDOS.	43
FIGURA 18 - PROFUNDIDADE DA ORIGEM DOS RAIOS X CARACTERÍSTICOS FORMADOS A PARTIR DA INTERAÇÃO DO FEIXE COM A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA.....	44
FIGURA 19 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM TEM, MOSTRANDO SEUS COMPONENTES PRINCIPAIS.....	46
FIGURA 20 - INTERAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS INCIDENTE COM UMA AMOSTRA (a) AMORFA E (b) CRISTALINA, OCORRENDO, RESPECTIVAMENTE, ESPALHAMENTO E DIFRAÇÃO.....	47
FIGURA 21 - FIGURAS DE DIFRAÇÃO ESPERADAS PARA UM (a) POLICRISTAL E PARA UM (b) SÓLIDO AMORFO.....	48
FIGURA 22 - POSSIBILIDADES DE FORMAÇÃO DE IMAGEM COM TEM: (a) CAMPO CLARO E (b) CAMPO ESCURO OBTIDO COM O DESLOCAMENTO DA ABERTURA.....	49
FIGURA 23 - PARTE DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO.....	50
FIGURA 24 - PROCESSO DE EXCITAÇÃO ELETRÔNICA.....	52
FIGURA 25 - ESQUEMA DE LIMPEZA DAS LAMÍNULAS.....	56
FIGURA 26 - ESQUEMAS DA COLOCAÇÃO DAS LAMÍNULAS NA SOLUÇÃO ÁCIDA	58
FIGURA 27 - ETAPAS ONDE FORAM FEITAS CARACTERIZAÇÕES.	64
FIGURA 28 - ESPECTRO DE NMR DO tz.....	71
FIGURA 29 - ESPECTRO DE NMR DO TETRAZOL BROMADO	75
FIGURA 30 - ESPECTRO DE NMR DO tz-SH.....	76
FIGURA 31 - ESPECTRO DE NMR DO oxa-SH.....	82
FIGURA 32 - FOTO DAS LAMÍNULAS APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaBH ₄	83

FIGURA 33 - FOTO DAS LAMÍNULAS EXPOSTAS À RADIAÇÃO UV, APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaBH_4	84
FIGURA 34 - REPRESENTAÇÃO EM ESFERAS DE UMA ESTRUTURA CFC.....	86
FIGURA 35 - PLANOS CRISTALINOS DA ESTRUTURA CFC DO OURO: (a) (111), (b) (200), (c) (220) E (d) (311).....	87
FIGURA 36 - MONOCRISTAL (a) E POLICRISTAL (b).	90
FIGURA 37 - IMAGEM DA AFM DE $10 \times 10 \mu\text{m}$ DA LAMÍNULA BRUTA.	91
FIGURA 38 - PROJEÇÃO EM 3D DA IMAGEM DA AFM DA LAMÍNULA BRUTA.	91
FIGURA 39 - IMAGEM DA AFM DE $10 \times 10 \mu\text{m}$ DA LAMÍNULA FUNCIONALIZADA.	91
FIGURA 40 - PROJEÇÃO EM 3D DA IMAGEM DA AFM DA LAMÍNULA FUNCIONALIZADA.	91
FIGURA 41 - IMAGENS DA AFM DO FILME DE AuNPs DA AMOSTRA ++. ...	92
FIGURA 42 - IMAGEM DE SEM DA LAMÍNULA PURA.....	93
FIGURA 43 - ESPECTRO DE EDS DA LAMÍNULA PURA.....	94
FIGURA 44 - IMAGENS DE MEV DA AMOSTRA ++.....	94
FIGURA 45 - ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA ++.....	95
FIGURA 46 - IMAGEM DE SEM COM DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DO Au PARA A AMOSTRA ++.	95
FIGURA 47 - IMAGENS DE SEM DA AMOSTRA ++tz.....	96
FIGURA 48 - ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA ++tz	97
FIGURA 49 - IMAGEM DE SEM DA AMOSTRA ++tz-SH.....	97
FIGURA 50 - ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA ++tz-SH.	98
FIGURA 51 - IMAGEM DE SEM DA AMOSTRA ++oxa-SH.....	99
FIGURA 52 - ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA ++oxa-SH.....	100
FIGURA 53 - IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DO FILME DE AuNPs DA AMOSTRA ++.....	101
FIGURA 54 - IMAGEM DA FIGURA DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA DA PARTE DO FILME DA AMOSTRA ++.	102
FIGURA 55 - IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DE PARTE DO FILME DE AuNPs DA AMOSTRA ++tz.....	103

FIGURA 56 - IMAGEM DA FIGURA DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA DE PARTE DO FILME DA AMOSTRA ++tz. ..	104
FIGURA 57 - IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DE PARTE DO FILME DE AuNPs DA AMOSTRA ++tz-SH.....	105
FIGURA 58 - IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DE PARTE DO FILME DE AuNPs DA AMOSTRA ++oxa-SH.....	106
FIGURA 59 - IMAGENS DE TEM COM HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS AMOSTRAS (a) ++, (b) ++tz, (c) ++tz-SH E (d) ++oxa-SH.....	107
FIGURA 60 - ESPECTRO IV DO 5-((4-DECILOXI)FENIL)-2H-TETRAZOL...	112
FIGURA 61 - ESPECTRO IV DO 1-(3-BROMOPROPIL)-5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1H-TETRAZOL	113
FIGURA 62 - ESPECTRO IV DO 3-(4-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)FENOXI)PROPANO-1-TIOL	114
FIGURA 63 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DAS AMOSTRAS ++ E ++oxa-SH.....	115

LISTA DE ESQUEMAS, TABELAS E GRÁFICOS

ESQUEMA 1 - LIGAÇÃO DO APTES À SUPERFÍCIE DO VIDRO.....	28
ESQUEMA 2 - ROTA DE SÍNTESE DO 5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1H-TETRAZOL	68
ESQUEMA 3 - MECANISMO REFERENTE À PRIMEIRA ETAPA DA ROTA SINTÉTICA DO tz.	69
ESQUEMA 4 - ESQUEMA GERAL DAS INTERAÇÕES HOMO-LUMO ENTRE O 1,3-DIPOLO E O DIPOLARÓFILO	69
ESQUEMA 5 - ROTA SINTÉTICA DO 3-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1H-TETRAZOL-1-IL)PROPANO-TIOL.....	72
ESQUEMA 6 - MECANISMO REFERENTE À TERCEIRA ETAPA DA ROTA SINTÉTICA DO tz-SH.	73
ESQUEMA 7 - ROTA SINTÉTICA DO 3-(4-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)FENOXI)PROPANO-1-TIOL	78
ESQUEMA 8 - ROTA SINTÉTICA DA FORMAÇÃO DO 4-(CLOROCARBONIL)FENIL ACETATO.....	79
ESQUEMA 9 - ALQUILAÇÃO DO OXADIAZOL.....	80
 TABELA 1 - IDENTIFICAÇÃO DAS LAMÍNULAS DE SÍLICA DE ACORDO COM AS CONCENTRAÇÕES DE APTES, H _{Au} Cl ₄ , NaBH ₄ , tz, tz-SH e oxa-SH EM CADA LAMÍNULA	63
TABELA 2 - FINALIDADES E ETAPAS DAS ANÁLISES PARA A CARACTERIZAÇÃO	64
TABELA 3 - PLANOS CRISTALINOS CARACTERÍSTICOS DE ESTRUTURA CFC E DISTÂNCIAS INTERPLANARES CALCULADAS PARA A AMOSTRA ++	86
TABELA 4 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS ASSOCIADAS AO 5-((4-DECILOXI)FENIL)-2H-TETRAZOL	108
TABELA 5 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS ASSOCIADAS AO 3-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1H-TETRAZOL-1-IL)PROPANO-1-TIOL ...	109

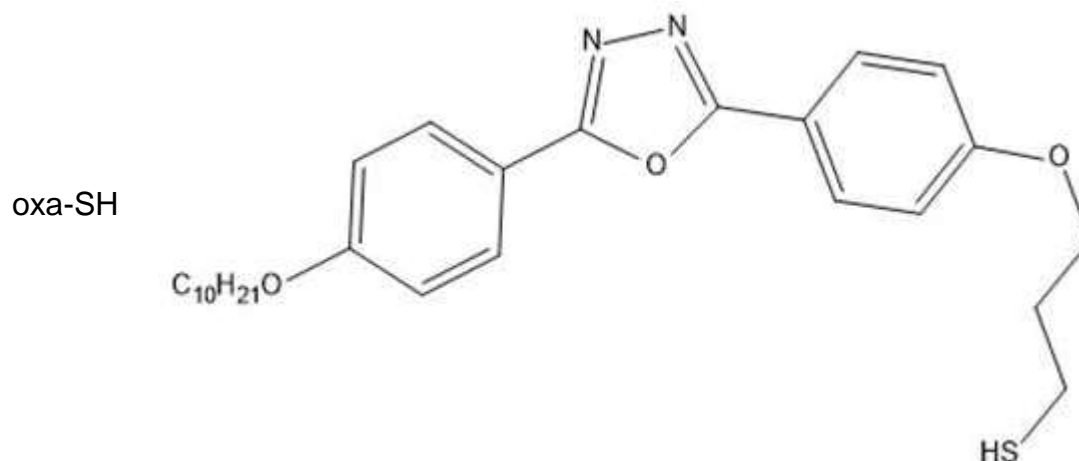
TABELA 6 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS ASSOCIADAS AO 3-(4-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)FENOXI)PROPANO-1-TIOL	109
--	-----

GRÁFICO 1 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA ++.....	85
GRÁFICO 2 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA ++tz.	88
GRÁFICO 3 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA ++tz-SH.....	89
GRÁFICO 4 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA ++oxa-SH.....	89
GRÁFICO 5 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO tz, tz-SH E oxa-SH.....	117
GRÁFICO 6 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis, COMPARANDO AS BANDAS PLASMON DAS LAMÍNULAS ++, ++tz, ++tz-SH E ++oxa-SH.....	118

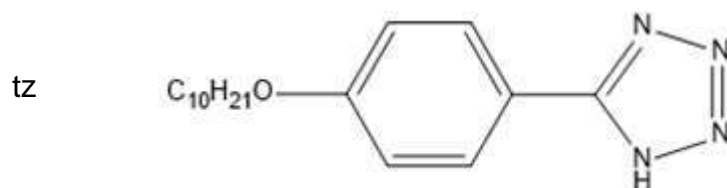
LISTAS DE ABREVIATURAS, SIGLAS, SÍMBOLOS E ACRÔNIMOS

AFM	<i>Atomic force microscopy</i>
AgNPs	Nanopartículas de prata
APTES	3-aminopropiltietoxisilano
ATR	<i>Attenuated total reflectance</i>
Au ⁰	Ouro metálico
AuNPs	Nanopartículas de ouro
B _o	Campo magnético aplicado
CCD	<i>Charge-coupled device</i>
CFC	Cúbica de face centrada
d _{hkl}	Distância interatômica
CME	Centro de Microscopia Eletrônica
DMF	Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
EA	Elétrons absorvidos
EDS	<i>Energy dispersive X ray spectroscopy</i>
ER	Elétrons retroespalhados
ES	Elétrons secundários
EVA	Etil-vinil acetato
FTIR	Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier
GQNano	Grupo de Química de Nanomateriais
GQM	Grupo de Química de Materiais
<i>h</i>	Constante de Plank
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
I	Intensidade do feixe transmitido
I _o	Intensidade do feixe incidente
I ₁	Intensidade do feixe difratado
IV	Infravermelho
K	Fator de Scherrer
LPG	<i>Long period grating</i>
LUMO	<i>Lowest Occupied Molecular Orbital</i>

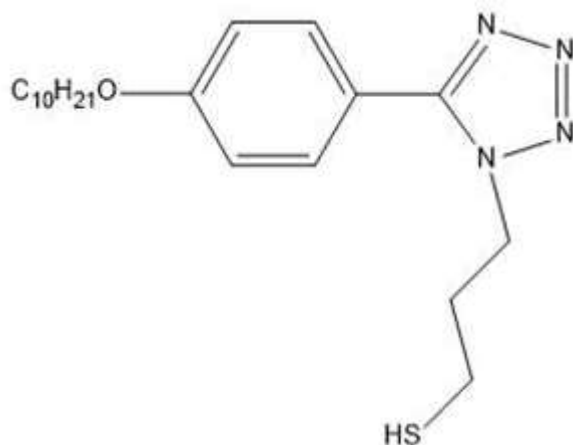
n	Número de hidrogênios visualizados por NMR
NPs	Nanopartículas
NENNAM	Núcleo de Excelência em Nanoquímica e Nanomateriais
NMR	<i>Nuclear magnetic resonance</i>
NMR- ¹ H	Ressonância magnética nuclear de hidrogênio



pH	Potencial hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
RX	Raios X
SAM	<i>Self-assembled monolayer</i>
SEM	<i>Scanning electron microscopy</i>
SEM-EDS	<i>Scanning electron microscopy with energy dispersive X ray spectroscopy</i>
SERS	<i>Surface Enhanced Raman Spectroscopy</i>
S _N 2	Substituição nucleofílica binuclear
SPR	<i>Surface plasmon resonance</i>
T	Transmitância
TEM	<i>Transmission electron microscopy</i>
TLC	<i>Thin-layer chromatography</i>
TMS	Tetrametilsilano



tz-SH



u.a.	Unidades de área
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível
XRD	<i>X ray diffraction</i>
α_o	Grau de espalhamento do feixe após interagir com amostra amorfa
β	Largura do pico de difração de raios X a meia altura, em radianos
ΔE	Diferença de energia
λ	Comprimento de onda
μ	Campo magnético gerado pelo núcleo
ν	Frequência
θ	Ângulo de Bragg
ω	Frequência angular

SUMÁRIO

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
1.1 QUÍMICA DE MATERIAIS.....	19
1.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS	33
1.2.1 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio.....	34
1.2.2 Difração de raios X.....	36
1.2.3 Microscopia de força atômica.....	39
1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X.....	42
1.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....	45
1.2.6 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier.....	49
1.2.7 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis.....	52
2. OBJETIVOS.....	54
2.1 OBJETIVOS GERAIS.....	54
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	54
3. METODOLOGIA	56
3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	56
3.1.1 Limpeza das lamínulas de vidro	56
3.1.2 Funcionalização da sílica	57
3.1.3 Preparo das soluções de H _{AuCl} ₄	57
3.1.4 Preparo das soluções de NaBH ₄	58
3.1.5 Síntese dos ligantes tz, tz-SH e oxa-SH.....	58
3.1.5.1 Síntese do 5-(4-(deciloxi)fenil)-1 <i>H</i> -tetrazol (tz).....	59
3.1.5.2 Síntese do 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1 <i>H</i> -tetrazol-1-il)propano-tiol (tz-SH)	60
3.1.5.3 Síntese do 3-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenoxi)propano-1-tiol (oxa-SH)	62
3.1.6 Deposição do tz, tz-SH e oxa-SH.....	63
3.1.7 Caracterização das amostras.....	64
3.1.7.1 Equipamentos utilizados para a caracterização das amostras.....	65
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	68

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO POR NMR- ¹ H DOS LIGANTES tz, tz-SH e oxa-SH	68
4.1.1 Síntese do 5-(4-(deciloxi)fenil)-1 <i>H</i> -tetrazol (tz)	68
4.1.2 NMR- ¹ H do 5-(4-(deciloxi)fenil)-1 <i>H</i> -tetrazol	70
4.1.3 Síntese do 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1 <i>H</i> -tetrazol-1-il)propano-tiol (tz-SH)	72
4.1.4 NMR- ¹ H do e do 1-(3-bromopropil)-5-(4-(deciloxi)fenil)-1 <i>H</i> -tetrazol e do 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1 <i>H</i> -tetrazol-1-il)propano-tiol	73
4.1.5 Síntese do 3-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadaizol-2-il)fenoxi)propano-1-tiol (oxa-SH)	77
4.1.6 NMR- ¹ H do 3-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadaizol-2-il)fenoxi)propano-1-tiol	81
4.2 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS.....	83
4.2.1 Difração de raios X.....	84
4.2.2 Microscopia de força atômica.....	90
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X	93
4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão.....	100
4.2.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier	108
4.2.6 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis.....	116
5. CONCLUSÕES	120
6. PERSPECTIVAS.....	122
7. REFERÊNCIAS.....	123

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 QUÍMICA DE MATERIAIS

A Química de Materiais relaciona a macroscopia dos materiais, que define as várias aplicações destes, com a perspectiva atômico-molecular característica da Química (ZARBIN, 2007). Com base nas relações entre estes termos, originaram-se várias áreas de estudo, dentre elas a nanociência, que abrange o estudo de interfaces e partículas com dimensões da ordem de nanômetros, chamadas nanopartículas, que são compostos já conhecidos, porém obtidos numa escala nanométrica de tamanho e que, em função dessa característica, passam a exibir novas propriedades quando comparadas às do sólido estendido (QUINA, 2004, ZARBIN, 2007). Estas NPs constituem materiais que são estudados pela ciência dos materiais, conhecida hoje como nanociência e nanotecnologia, que se apoia no “(...) fato de que as propriedades dos materiais, da maneira pela qual as conhecemos, são fortemente dependentes do tamanho das partículas deste material.” (ZARBIN, 2007, p. 1472).

Abaixo de um tamanho determinado, o chamado “tamanho crítico”, as propriedades de qualquer material passam a sofrer modificações, que dependem tanto do tamanho quanto do formato do nanomaterial (ZARBIN, 2007). O tamanho crítico varia tanto de acordo com o material original quanto com a propriedade que se deseja modificar. Abaixo do tamanho crítico, uma mesma propriedade pode variar de acordo com o tamanho e forma das NPs e com a concentração destas na dispersão: uma dispersão de NPs de ouro pode ter coloração diferente se as NPs forem cúbicas ou esféricas, ou se a concentração delas na dispersão for diferente, no entanto, acima do tamanho crítico, a cor do sólido *bulk* de ouro é dourada (OLIVEIRA, 2005, TU; SUN; GRATTAN, 2012). Partículas com tamanho extremamente reduzido apresentam propriedades ópticas, mecânicas, químicas, magnéticas e/ou eletrônicas diferentes das apresentadas pelos sólidos macroscópicos compostos pelo mesmo material, além de apresentarem também uma grande área superficial, o que as torna tão interessantes tanto no âmbito da pesquisa acadêmica quanto aplicada (QUINA, 2004, ZARBIN, 2007, RAD; ABBASI;

AFZALI, 2011). As propriedades físicas das NPs de maneira geral, e particularmente as de ouro dependem, dentre outros fatores, do tamanho, forma, concentração delas numa determinada dispersão ou superfície, bem como do estabilizante utilizado, se for o caso (RAD; ABBASI; AFZALI, 2011).

NPs metálicas possuem propriedades altamente atrativas, que não são nem as do sólido *bulk* nem as dos compostos moleculares, e podem ser utilizadas em diversas áreas, como na degradação de pesticidas, na purificação de ar e água e em sensores (KLAUS-JOERGER *et al.*, 2001, PRADEEP; ANSHUP, 2009, RAD; ABBASI; AFZALI, 2011). Dentre as NPs metálicas, as de ouro são as mais utilizadas e as mais estudadas, isto porque podem ser sintetizadas por diversos métodos (químicos, físicos, biológicos), são extremamente estáveis, resistentes à oxidação e podem ser aplicadas com várias finalidades (RAD; ABBASI; AFZALI, 2011). Por serem também facilmente funcionalizadas, o método proposto aqui para depositar o *tz*, *tz-SH* e *oxa-SH* nestas NPs é simples e de fácil reprodutibilidade (TAO *et al.*, 2015).

Uma parte extremamente importante no estudo de sistemas com tamanho em escala nanométrica diz respeito ao seu processo de síntese. NPs podem ser sintetizadas, basicamente, através de rotas químicas ou físicas. A síntese química de NPs é conhecida também por método *bottom-up*, ou seja, de baixo para cima, que envolve a síntese de nanomateriais a partir de átomos ou moléculas individuais, controlando o fim da reação e conseqüentemente o fim do crescimento do material, o que é feito através de rotas sintéticas específicas. A síntese física, chamada de *top-down* (de cima para baixo), envolve a ruptura de uma porção do material *bulk* até que ele atinja o tamanho desejado e pode ser feita, por exemplo, incidindo *laser* no sólido ou também pela moagem deste em moinho de bolas.

Após a síntese das NPs, é necessário caracterizá-las extensivamente, pois pode-se obter informações a respeito da sua distribuição no meio, do tamanho médio, da forma e da banda *plasmon* (RAD; ABBASI; AFZALI, 2011). Para as AuNPs, a banda de absorção denominada de *plasmon* ocorre na região do espectro visível, e depende das propriedades específicas das NPs metálicas, como seu tamanho, forma, qual metal está sendo analisado, como é o meio ao redor deste metal, além da razão de superfície/volume das NPs e das propriedades dielétricas (OLIVEIRA, 2005, DUANG *et al.*, 2012, TU; SUN; GRATTAN, 2012).

A banda *plasmon* ocorre em decorrência da ressonância de *plasmon* de superfície (SPR – do inglês, *surface plasmon resonance*), e esta característica faz com que NPs de ouro possam ser aplicadas em sensores baseados em fibras óticas devido ao alto grau de sensibilidade desta banda, que diferencia pequenas mudanças no índice de refração do meio das NPs próximas à superfície do sensor (LÉPINAY *et al.*, 2012). Esta banda “(...) ocorre devido à oscilação coletiva dos elétrons de condução em resposta à excitação óptica promovida pela aplicação de um campo eletromagnético externo (...)” (OLIVEIRA, 2005, p. 36), esquematizado na FIGURA 1.

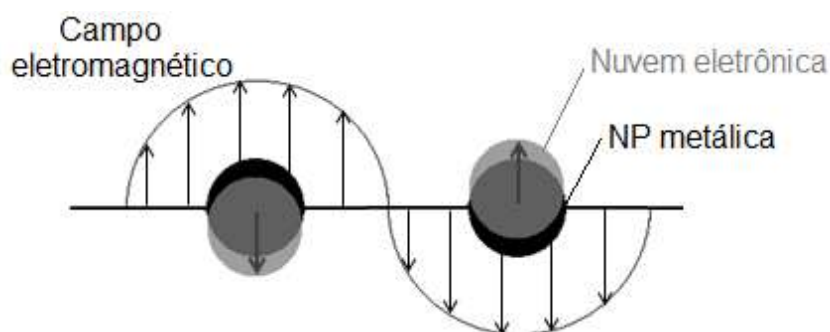


FIGURA 1 - REPRESENTAÇÃO DO DESLOCAMENTO DA NUVEM ELETRÔNICA DOS ELÉTRONS DE CONDUÇÃO PARA UMA NP METÁLICA EM RESPOSTA À EXCITAÇÃO ELETROMAGNÉTICA, MOSTRANDO A COMPONENTE ELÉTRICA.
FONTE: Adaptado de OLIVEIRA (2005, p. 37).

Sensores de fibra ótica são formados por um cabo de fibra ótica acoplado a um amplificador de sinais, sendo que a parte sensível da fibra fica exposta ao meio no qual se deseja fazer a detecção. Estes sensores funcionam detectando mudanças que ocorrem no feixe transmitido pela fibra devido ao meio que circunda o sensor, sejam estas alterações físicas (pressão, temperatura) ou químicas (concentração de um analito no meio). A FIGURA 2 traz uma representação simplificada de um sensor de fibra ótica. Tais sensores são usados em diferentes situações por possuírem uma série de vantagens, como baixo custo, alta sensibilidade, além de serem leves e compactos (USHA; MISHRA; GUPTA, 2015).

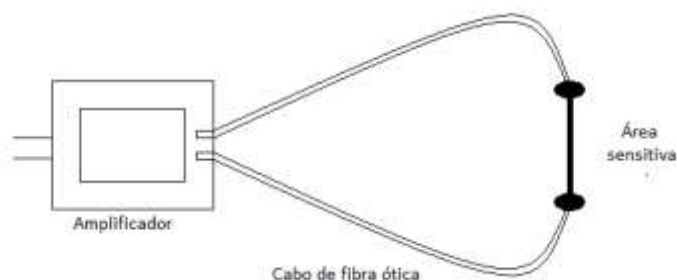


FIGURA 2 - REPRESENTAÇÃO SIMPLIFICADA DE UM SENSOR DE FIBRA ÓTICA
 FONTE: Adaptado de BIALA, 2001.

O uso da SPR em um sensor deve-se ao fato dela ser sensível a pequenas mudanças no índice de refração próximo à sua superfície e poder ser facilmente miniaturizada (LÉPINAY *et al.*, 2012). Com a presença da SPR, os sinais obtidos com o sensor são intensificados, aumentando seu limite de detecção e facilitando a identificação da mudança do índice de refração. É possível criar um sensor de ressonância *plasmon* de superfície local altamente eficiente aplicando uma camada de AuNPs na superfície da fibra ótica que compõe este sensor. Modificando o formato, o tamanho e/ou a quantidade destas NPs, alguma propriedade do sensor pode ser modificada, a fim de tornar-se altamente sensível, e este sensor passa a ter um potencial para ser aplicado dentro de vários novos contextos (TU; SUN; GRATTAN, 2012). A deposição de compostos orgânicos luminescentes nestas NPs vem de encontro com a ideia de melhorar as características favoráveis, pois a intensidade dos sinais recebidos dos analitos pode ser ainda maior.

No trabalho de Huang e Xu (2010) é mostrada a variação na coloração das dispersões de AgNPs, de acordo com o tamanho destas. Tiedemann e colaboradores (2014) mostram variações na coloração das dispersões de colóides de Au e Ag, conforme variou-se a fração molar dos componentes. A partir destes resultados, sabe-se que mudando as colorações das dispersões, devido a alteração na fração molar ou ao tamanho das NPs, desloca-se a banda *plasmon*, o que torna possível a intensificação e a seletividade de um sensor de fibra ótica nas mais diversas regiões do espectro eletromagnético.

Sensores de SPR podem ser utilizados como biossensores, uma vez que são altamente sensíveis e capazes de detectar mudanças mínimas no índice de refração em moléculas como o ácido desoxirribonucleico (CAO *et al.*, 2012). Além desta aplicação, estes sensores podem ser utilizados na detecção de hidrogênio e íons em meio aquoso (WOLFBEIS, 2008). Analitos orgânicos podem ser detectados

por espectroscopia Raman com efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*), fazendo com que as lamínulas propostas neste trabalho já possam atuar como uma forma primária de sensor (WOLFBEIS, 2008).

A espectroscopia Raman é utilizada para caracterizar uma série de materiais, porém, o sinal emitido por alguns destes materiais não é detectado. Para que seja possível utilizar esta técnica, faz-se uso do efeito SERS, que é a intensificação do sinal obtido pelo espectrômetro Raman. Há uma série de teorias que buscam explicar o mecanismo responsável pelo efeito SERS, mas os que mais se destacam são os modelos eletromagnético e o molecular (DE FARIA; TEMPERINI; SALA, 1998). O primeiro leva em conta a ressonância de superfície *plasmon* e a intensificação do campo eletromagnético devido a ela, já o segundo considera a interação da molécula espalhadora com a superfície e as modificações na polarizabilidade, causadas por esta interação (DE FARIA; TEMPERINI; SALA, 1998). O efeito SERS é observado mais intensamente em substratos de prata, ouro e cobre, pois eles exibem ressonância *plasmon* significativa e, quanto mais polarizável é a molécula do analito, mais sensível ela é ao campo elétrico intensificado pela superfície (DE FARIA; TEMPERINI; SALA, 1998). Esta intensificação pode ser explicada pela segunda teoria que elucida o mecanismo responsável pelo efeito SERS, descrita acima. Pode-se afirmar, portanto, que o filme de AuNPs, sem os compostos orgânicos luminescentes depositados, pode funcionar como substrato para efeito SERS.

Além da possível aplicação em SERS, as AuNPs obtidas neste trabalho tem por objetivo serem aplicadas em um transdutor a fibra ótica com rede fotorrefrativa de espalhamento coerente, sendo que esta rede é obtida após incidir um feixe de *laser* em uma fibra ótica, o que induz uma modulação periódica no índice de refração do núcleo da fibra (HEIDEMANN *et al.*, 2015). Este tipo de sensor, com rede fotorrefrativa de espalhamento coerente, tem aplicações conhecidas porém, aplicando as NPs em sua superfície, visa-se melhorar a sensibilidade deste. Com esta alteração, um sensor com este tipo de rede permite que um comprimento de onda da luz de banda larga incidente seja refletido e os demais sigam adiante, funcionando como uma espécie de filtro ótico, sendo que o comprimento de onda refletido é chamado de comprimento de onda de Bragg e as redes, redes de Bragg (HEIDEMANN *et al.*, 2015). Este tipo de dispositivo pode atuar como sensor de deformação e temperatura, por exemplo, pois o comprimento de onda de Bragg é

alterado quando se alteram estes fatores, sendo possível relacionar o comprimento de onda com a pressão ou com a temperatura através de uma série de equações (CONCEITOS BÁSICOS DE REDES DE BRAGG, 2015). A FIGURA 3 mostra esquematicamente a estrutura de uma fibra ótica comum e a de uma fibra ótica com rede de Bragg, para comparação. A FIGURA 4 ilustra que, quando há uma rede de Bragg, parte da luz passa e um comprimento de onda específico é refletido. Com modificações na fibra, tem-se uma mudança no comprimento de onda que será refletido. Os comprimentos de onda que passam ou são refletidos pela fibra podem interagir com as absorções plasmon das AuNPs, de forma que a deposição destas na fibra causa uma modificação no sistema. Além destes tipos de fibras, existem também as poliméricas e as de sílica, sendo estas o foco do trabalho.

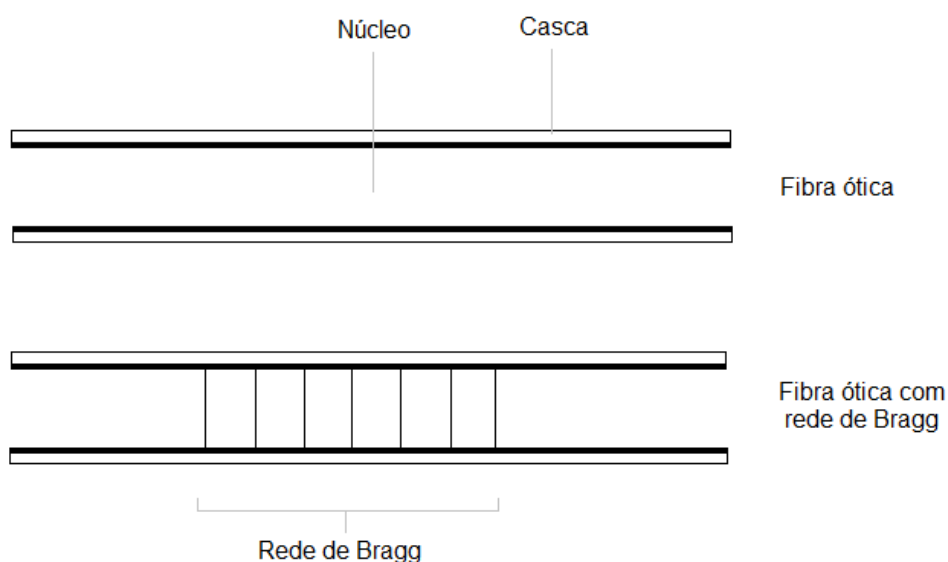


FIGURA 3 - ESQUEMA DEMONSTRATIVO DA DIFERENÇA ENTRE FIBRA ÓTICA COM E SEM REDE DE BRAGG.

FONTE: Adaptado de BIALA, 2001.

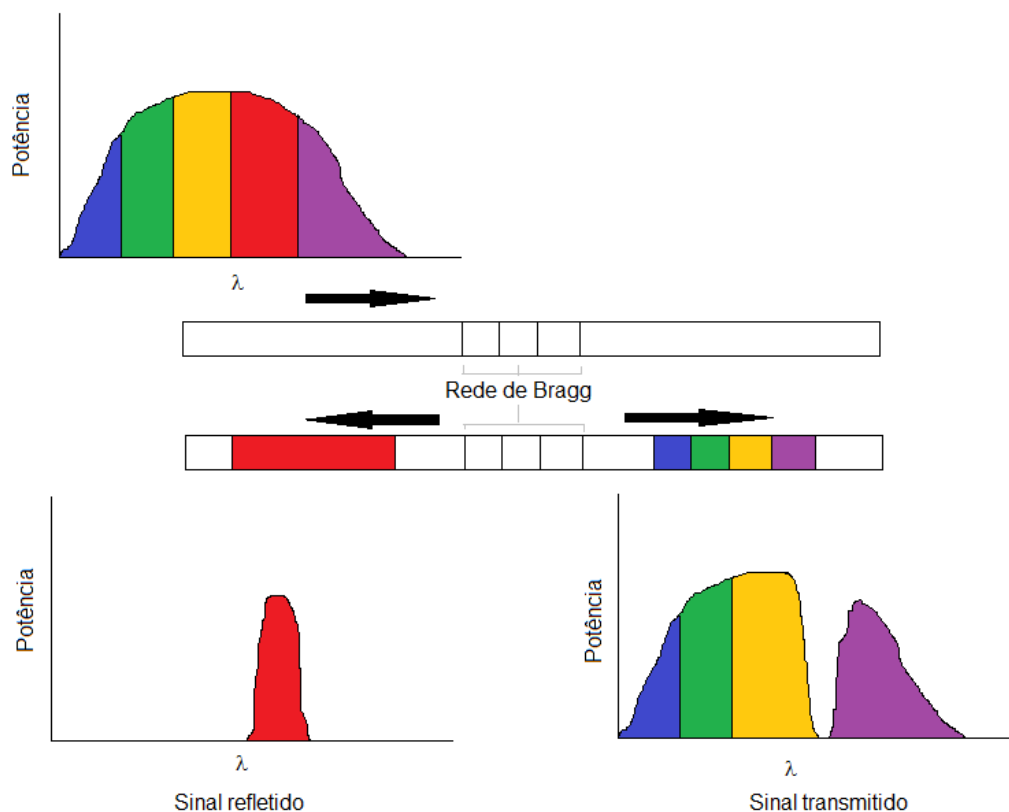


FIGURA 4 - ESQUEMA DO PRINCÍPIO OPERACIONAL DE UMA REDE DE BRAGG EM FIBRA ÓTICA
 FONTE: Adaptado de BIALA, 2001.

No trabalho de Heidemann e colaboradores (2015), uma adaptação da rota que será elucidada neste trabalho foi aplicada em um sensor refratométrico, operando em modo de transmissão. O filme de AuNPs foi aplicado em um transdutor de fibra ótica com rede de período longo (LPG, do inglês, *long period grating*), uma vez que estes possuem alta sensibilidade ao índice de refração do meio externo. Foram feitos testes em amostras com diferentes proporções de água e glicerina, variando os índices de refração do núcleo da fibra entre 1,3629 a 1,4479, sendo que, com as AuNPs depositadas, o transdutor foi 18 vezes mais sensível, em comparação ao transdutor sem o filme, para índices de refração próximos a 1,39. Com o acoplamento entre o modo de núcleo e os modos de casca, a ressonância plasmônica de superfície das AuNPs pode ser excitada, o que acaba por intensificar o sinal detectado pelo sensor, aumentando sua sensibilidade (HEIDEMANN 2013).

No trabalho de Urrutia e colaboradores (2015), foi proposto utilizar um sensor de fibra ótica baseado em uma LPG para avaliar variações em umidade e temperatura simultaneamente, detectando variações no índice de refração do meio

externo. Yang e colaboradores (2015) utilizaram um sensor de fibra ótica baseado em uma LPG para medir concentrações de metano, sendo que, na parte com a LPG, a fibra ótica foi recoberta com policarbonato/criptofano-A para melhorar a sensibilidade do sensor. Estes são algumas aplicações de sensores de fibra ótica baseados em LPG, sendo que outros trabalhos mostram sua aplicação na detecção de CO₂ e lipopolissacarídeo bacteriano, por exemplo, evidenciando a grande gama de aplicações deste tipo de sensor (MELO *et al.*, 2014; BRZOZOWSKA *et al.*, 2015).

Para melhorar as características de sensoriamento através de fibras óticas, o presente trabalho sugere a deposição de AuNPs na superfície externa da fibra. Assim, a rota sintética utilizada para a deposição das NPs de ouro, que será devidamente descrita no próximo tópico, ocorre através do “crescimento” das mesmas na superfície desejada, no caso, a lamínula de vidro, que simula a superfície de uma fibra ótica de vidro. Um material vítreo é, por definição, “(...) um sólido não-cristalino, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, o qual exhibe o fenômeno de transição vítrea.” (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2000). Transição vítrea é o fenômeno de transição do vidro em seu estado vítreo para o estado viscoelástico, que estão associados com a fluidez do material (ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2000, YOUNGMAN *et al.*, 1997). Os processos de produção do vidro, que geralmente envolvem fusão a altas temperaturas seguidas de um rápido resfriamento, impedem a formação de um sólido totalmente cristalino, organizado, como é mostrado esquematicamente na FIGURA 5.

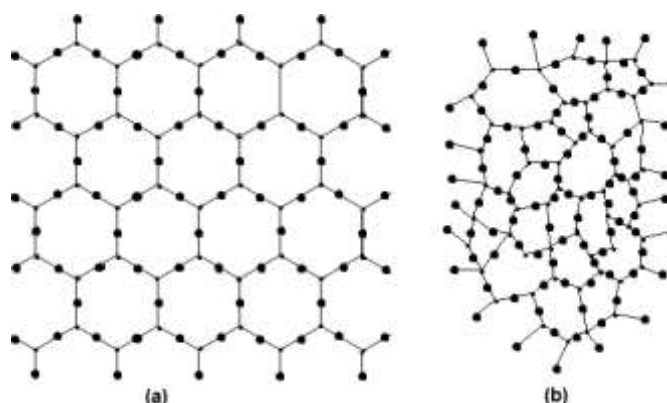


FIGURA 5 - REPRESENTAÇÃO BIDIMENSIONAL (a) DO ARRANJO CRISTALINO SIMÉTRICO E PERIÓDICO DE UM CRISTAL DE COMPOSIÇÃO M_2O_3 , SENDO M UM METAL, E (b) REPRESENTAÇÃO DA REDE DO VIDRO DO MESMO COMPOSTO, MOSTRANDO A AUSÊNCIA DE SIMETRIA E PERIODICIDADE.
FONTE: Adaptado de ALVES; GIMENEZ; MAZALI, 2000.

Um método bastante promissor no que diz respeito ao controle de tamanho e forma de NPs depositadas em vidro é o método químico, baseado em precipitação e crescimento controlados do material desejado, sendo este controle essencial para a implantação do uso de NPs em equipamentos óticos e fotônicos (HUTTER; FENDLER, 2004, OLIVEIRA, 2005).

Fibras ópticas são compostas por sílica, assim como as lamínulas utilizadas neste trabalho, porém, as NPs metálicas não aderem à superfície da sílica de forma adequada se esta não estiver funcionalizada, com sítios disponíveis para a ligação com o metal. Para preparar a sílica para as modificações aqui propostas, podem ser utilizadas diferentes moléculas silanizantes. Neste trabalho, foi utilizado o 3-aminopropiltrietoxissilano, referido como APTES (FIGURA 6), sendo que as NPs ligam-se à extremidade com o grupo -NH_2 do composto. Nos trabalhos de Wu e colaboradores (2011) e Fryčová e colaboradores (2012), o APTES foi usado de forma semelhante, como funcionalizante de superfície.

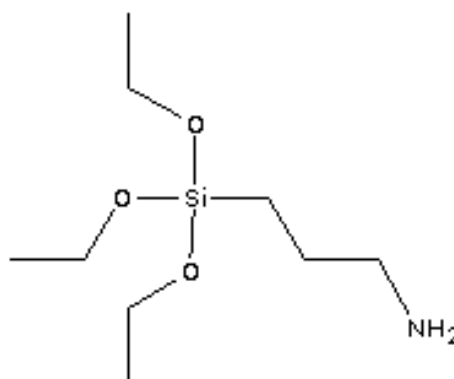
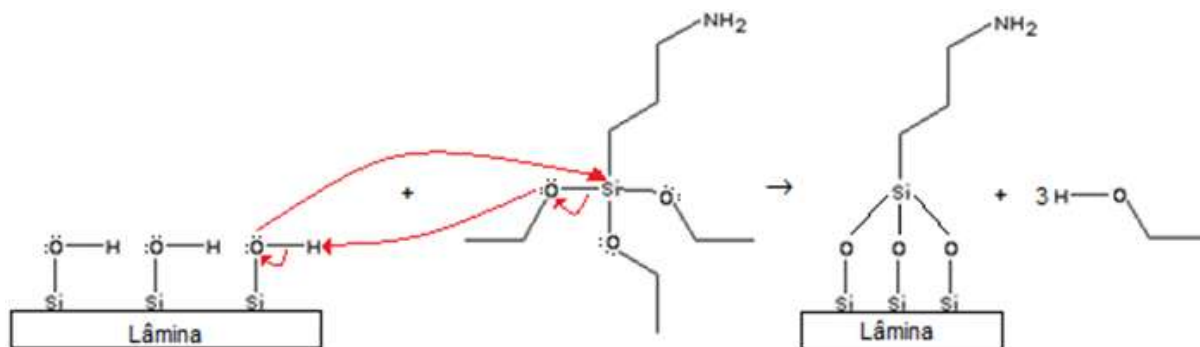


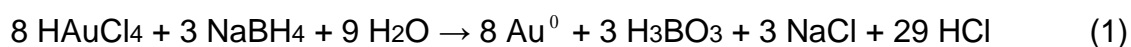
FIGURA 6 - FÓRMULA ESTRUTURAL DO APTES
FONTE: NIST (2015).

Antes de funcionalizar a superfície com o APTES, no entanto, as lamínulas devem passar por um processo de exposição à solução comumente chamada de piranha (solução de H_2SO_4 e H_2O_2 em proporção 2:1) e aquecimento em mufla (etapas que serão detalhadas no tópico 4 deste trabalho) para que a superfície apresente uma maior quantidade de grupos silanóis expostos (ACRES *et al.*, 2012). De acordo com Fryčová e colaboradores (2012) e Acres e colaboradores (2012), o APTES se liga à superfície do vidro através destes grupos silanóis, de acordo com o ESQUEMA 1, onde o oxigênio do grupo silanol se liga ao silício do APTES, eliminando três grupos etanol:



ESQUEMA 1 - LIGAÇÃO DO APTES À SUPERFÍCIE DO VIDRO
 FONTE: Adaptado de FRYČOVÁ *et al.* (2012).

Após a funcionalização da sílica e sua exposição à solução fonte do átomo metálico e ao ácido tetracloroáurico, HAuCl_4 , usado como solução base para a formação das AuNPs, que possui ouro no estado de oxidação +III, quando exposto ao boroidreto de sódio, NaBH_4 , é reduzido a Au^0 (LEE, 1999), através da reação mostrada na EQUAÇÃO 1, o que, em situação controlada, pode gerar AuNPs depositadas no substrato de interesse.



A proposta deste trabalho envolve, além da síntese das AuNPs depositadas no substrato de interesse, sua modificação com três moléculas distintas, tz, tz-SH e oxa-SH, para verificação do efeito da presença destas nas propriedades ópticas dos protótipos de sensores, uma vez que as moléculas são luminescentes, com a finalidade de adicionar melhoria em seu desempenho. Para isso, as moléculas foram previamente sintetizadas e, numa etapa posterior, depositadas sobre as AuNPs. A caracterização do tz, tz-SH e oxa-SH também faz-se importante, uma vez que é necessário saber se as sínteses foram realizadas com sucesso e se, de fato, estes compostos são luminescentes, sendo que esta característica pode ser qualitativamente observada incidindo luz UV em soluções contendo cada um dos compostos. O fenômeno de luminescência ocorre devido à transição de elétrons entre dois níveis eletrônicos diferentes, sendo que a diferença existente entre estes níveis é determinante na cor emitida pela molécula luminescente. Quando um elétron passa do estado fundamental para um estado excitado, em seu lugar fica um buraco, que comporta-se como carga positiva. Um par elétron-buraco chama-se exciton, que decai de níveis energéticos maiores, emitindo luz (MOLIN, 2008). A

FIGURA 7 mostra o chamado diagrama de Jablonski, ilustrando as transições entre níveis energéticos responsáveis pelo fenômeno de fluorescência.

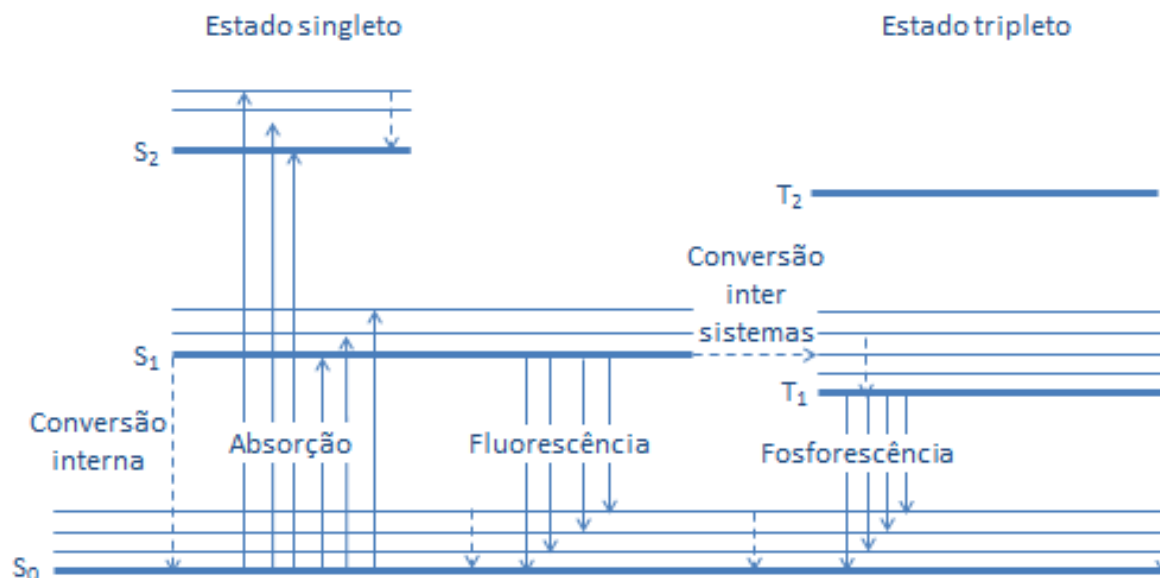


FIGURA 7 - DIAGRAMA DE JABLONSKI.

FONTE: Adaptado de SKOOG; HOLLER; CROUCH (2009).

Níveis muito distantes em energia são responsáveis pela emissão de fótons de maior energia (e consequentemente menor comprimento de onda: violeta, azul, etc.). Tanto o oxa-SH como o tz e tz-SH utilizados neste trabalho são fluorescentes, ou seja, a emissão de fótons ocorre com o retorno do elétron do estado excitado para o fundamental, sem que tenha havido inversão de spin neste elétron, ao ser excitado. Caso houvesse inversão de spin neste processo, o retorno ao estado fundamental seria mais lento, pois haveria a formação de um estado excitado tripleto, caracterizando o processo como fosforescência (CRISTIANO, 2008).

Lee e colaboradores (2004) mostraram que a luminescência de um sistema formado por AuNPs e nanofios de CdTe foi intensificada de acordo com a quantidade de AuNPs ligadas ao nanofio e que esta dependência pode estar relacionada à interação entre a banda de absorção *plasmon* das AuNPs com os êxcitons dos nanofios. O estudo afirma ainda que, com a excitação da banda *plasmon*, o campo eletromagnético próximo às AuNPs torna-se mais forte, o que também pode causar o aumento da emissão óptica dos nanofios e vir a melhorar a sensibilidade de sensores (LEE *et al.*, 2004). A interação entre os êxcitons dos compostos orgânicos com a banda de absorção *plasmon* das AuNPs, além de

intensificar a emissão dos compostos, pode intensificar também a banda *plasmon* sendo, portanto, uma interação favorável em ambos os aspectos.

Os tetrazóis utilizados neste trabalho foram o 5-(4-(deciloxi)fenil)-2*H*-tetrazol (1 – amostra ++tz) e o 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol-1-il)propano-1-tiol (2 – amostra ++tz-SH) e o oxadiazol utilizado foi o 3-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenoxi)propano-1-tiol (3 – amostra ++oxa-SH), cujas estruturas são mostradas na FIGURA 8. É importante destacar que, destas três moléculas, o tz-SH e o oxa-SH são inéditas, não havendo relatos na literatura. Estes compostos foram selecionados para que houvesse conjugação entre os anéis tetrazóis e o anel oxadiazol e as AuNPs, o que pode influenciar a ressonância que origina a banda *plasmon*, embora os sistemas aromáticos não estejam diretamente ligados às AuNPs. Todos os compostos utilizados apresentam cadeias de 10 carbonos para que fosse possibilitada a formação de *self-assembled monolayers* (SAM), que é a auto-organização destas cadeias, o que poderia resultar numa maior injeção de elétrons nas AuNPs, intensificando a banda *plasmon*. Além disso, formando-se estas SAMs, os anéis podem ficar alinhados mais facilmente e este alinhamento proporciona uma maior mobilidade de carga, o que afeta diretamente a luminescência, intensificando-a (BECHTOLD *et al.*; 2012).

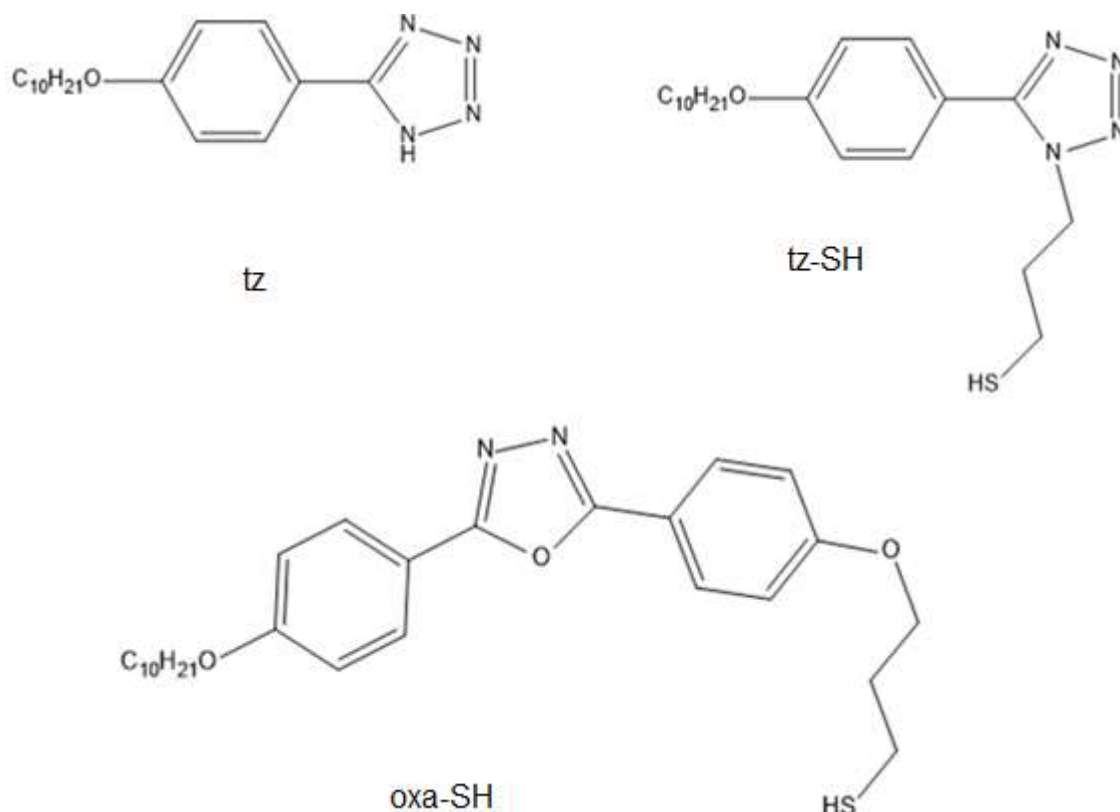


FIGURA 8 - ESTRUTURAS DO 5-(4-(DECILOXI)FENIL)-2H-TETRAZOL (tz), DO 3-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1H-TETRAZOL-1-IL)PROPANO-1-TIOL (tz-SH) E DO 3-(4-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)FENOXI)PROPANO-1-TIOL (oxa-SH).
 FONTE: A autora (2015).

Os tetrazóis possuem um anel de 5 membros formado por um carbono e 4 nitrogênios, com duas ligações insaturadas, sendo que podem existir nas duas formas tautoméricas mostradas na FIGURA 9 e podem formar compostos de coordenação com metais em ao menos 9 modos, mostrados na FIGURA 10 (DEMKO; SHARPLESS, 2001, ZHAO *et al.*, 2008).

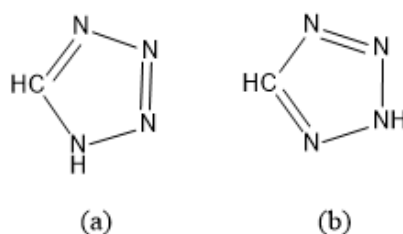


FIGURA 9 - FORMAS TAUTOMÉRICAS DO ANEL TETRAZOL.
 FONTE: Adaptado de DEMKO, SHARPLESS, 2001.

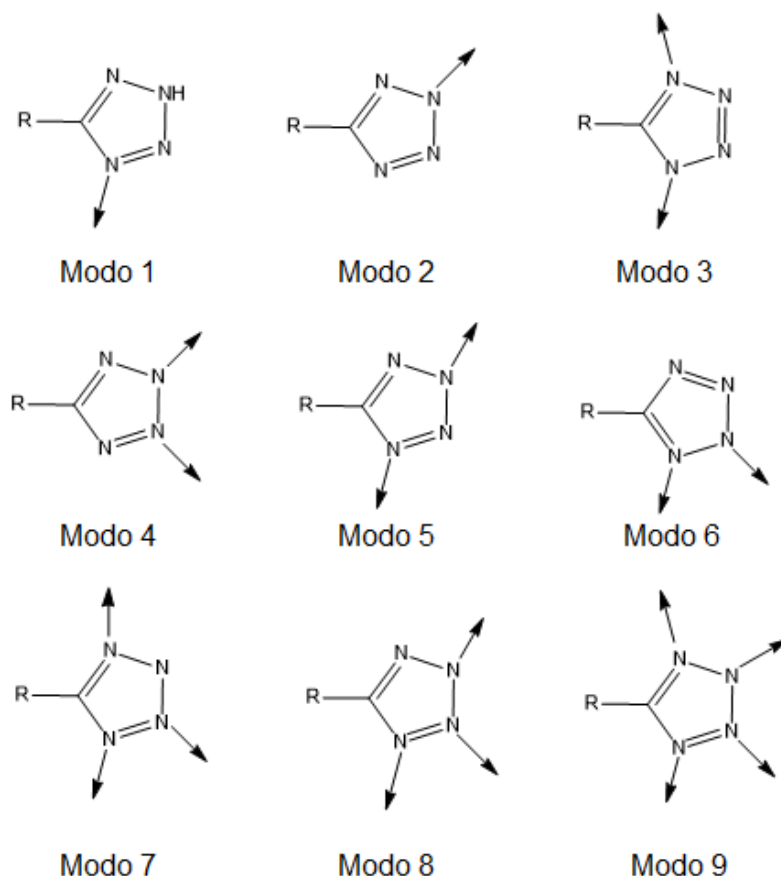


FIGURA 10 - FORMAS DE COORDENAÇÃO DO ANEL TETRAZOL COM ÍONS METÁLICOS.

FONTE: Adaptado de ZHAO *et al.*, 2008.

Uma vez realizadas as sínteses, a proposta deste trabalho é de ancorar tais moléculas nas AuNPs sintetizadas sobre a sílica. O tz pode se coordenar ao ouro metálico de forma similar ao modo 2 da FIGURA 10, uma vez que o nitrogênio ligado ao hidrogênio da molécula do tz é muito nucleofílico. No tz-SH e no oxa-SH, a interação ocorre entre o grupo tiol e a AuNP, que ainda não é completamente compreendida porém, no trabalho de Matthiesen e colaboradores (2012) são reportadas as possibilidades do hidrogênio continuar ligado ao enxofre ou ser liberado, podendo ser adsorvido à superfície da AuNP ou, como estudado neste artigo, liberado na forma de H_2 . Mesmo sem ser completamente compreendida, sabe-se que a interação entre o grupo tiol e o ouro é forte, maior do que a interação entre a AuNP e o nitrogênio nucleofílico do tz, esperando-se, portanto, que a banda *plasmon* seja mais intensificada com o tz-SH e com o oxa-SH do que com o tz.

Sensores de fibra ótica, sensores SPR, bem como sensores com redes de Bragg já são conhecidos na literatura e possuem as mais diversas aplicações (LEE; ROH; PARK, 2009, JAMES; TATAM, 2003). Neste trabalho, como duas das três

moléculas orgânicas sintetizadas são inéditas, não há relatos sobre a aplicação destas em sensores de fibra ótica sendo, portanto, sua aplicação em sensores também inédita, esperando-se com isso que a resposta obtida pelo sensor, quando exposto a um analito, seja melhorada. Há, portanto, uma imensa gama de possibilidades de melhoria das características dos sensores baseados em fibras ópticas com a deposição em sua superfície de materiais que alterem e melhorem sua resposta óptica, o que vai de encontro com os objetivos deste trabalho. Espera-se ainda que a deposição dos grupos orgânicos luminescentes nas NPs intensifique esta banda *plasmon* devido às interações entre estes compostos e as AuNPs.

Após a etapa de síntese, uma etapa posterior e extremamente importante na síntese de um novo material diz respeito à sua caracterização extensiva, como será abordado no próximo tópico.

1.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICO-QUÍMICAS

A continuidade de qualquer trabalho de pesquisa que envolva a síntese de um novo material depende fundamentalmente de técnicas de caracterização apropriadas para o sistema de estudo. Neste trabalho específico, as lamínulas de sílica foram caracterizadas apenas com o filme de ouro, com o filme e com o tz depositado, com o filme e o tz-SH depositado e com o filme e o oxa-SH depositado. Os métodos utilizados foram difração de raios X para verificar a presença do ouro metálico e obter uma aproximação do tamanho médio dos cristalitos das AuNPs; espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível para confirmar a banda de ressonância *plasmon*; TEM para verificar a presença, os tamanhos e formatos aproximados das AuNPs; SEM-EDS para confirmar a presença do ouro, a uniformidade dos filmes e obter indícios da presença dos grupos orgânicos luminescentes através do mapeamento elementar; AFM para verificar a homogeneidade do filme. Os ligantes tz, tz-SH e oxa-SH foram também caracterizados por NMR. A seguir, tem-se uma breve explanação sobre a base de cada uma destas técnicas.

1.2.1 Ressonância magnética nuclear de hidrogênio (NMR- ^1H)

A NMR- ^1H é uma técnica de absorção, que fornece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do hidrogênio, em outras palavras, diferencia os hidrogênios de uma molécula pelo ambiente químico em que se encontram (PAVIA *et al.*, 2010). Se um hidrogênio é idêntico a outro, estes aparecerão representados por um único sinal no espectro NMR; se diversos hidrogênios possuem um ambiente químico muito parecido, aparecerão todos juntos, representados em um único sinal; se dois hidrogênios estão em ambientes químicos diferentes, aparecerão representados em sinais diferentes.

O hidrogênio possui momento angular de *spin* e momento magnético e, portanto, pode ser detectado por NMR, com o chamado NMR- ^1H , sendo que os estados de *spin* permitidos para este átomo são $+\frac{1}{2}$ e $-\frac{1}{2}$ (PAVIA *et al.*, 2010). Estes estados têm a mesma energia se não houver um campo magnético aplicado, ou seja, são estados de *spin* degenerados. Caso contrário, quando existe um campo externo, a energia dos estados de spin são diferentes, pois há a geração de um campo magnético próprio (μ) pelo núcleo, uma vez que este é uma partícula carregada (PAVIA *et al.*, 2010). Neste caso, os momentos magnéticos de cada *spin* apontam em direções opostas, alinhados com o campo magnético aplicado, sendo que o estado $+\frac{1}{2}$ tem energia menor, por estar alinhado ao campo e o estado $-\frac{1}{2}$ tem energia maior por estar oposto ao campo (PAVIA *et al.*, 2010). Quando este campo magnético não está homogêneo, o alinhamento também não o é, o que atrapalha na calibração e, consequentemente, na interpretação dos sinais obtidos com o NMR- ^1H .

Quando os estados de spin absorvem energia e mudam de orientação ocorre o fenômeno de NMR, no entanto esta energia absorvida deve ser igual à diferença de energia entre os dois estados de *spin*, sendo que esta energia aumenta com o aumento da intensidade do campo magnético aplicado (PAVIA *et al.*, 2010). Os prótons absorvem energia porque mudam de direção sobre seu eixo de rotação com uma frequência angular (ω), diretamente proporcional à intensidade do campo magnético (PAVIA *et al.*, 2010). Com o aumento da intensidade do campo, assim aumentam a frequência da mudança de direção do próton e a velocidade angular (ω); no equipamento utilizado, a frequência (ν) da radiação aplicada é de 200 MHz,

portanto o campo aplicado para que haja absorção pelo hidrogênio nesta frequência é de 4,7 Tesla (PAVIA *et al.*, 2010). Quando a frequência da componente elétrica da radiação incidente (ν) equivale à frequência do campo elétrico gerado pelo núcleo que está precessando (ω), há a transferência de energia da radiação para o núcleo, caso ocorra acoplamento dos campos, o que ocasiona a mudança na direção do *spin* (FIGURA 11) (PAVIA *et al.*, 2010). A esta condição dá-se o nome de ressonância, pois o núcleo entra em ressonância com a onda eletromagnética incidente (PAVIA *et al.*, 2010).

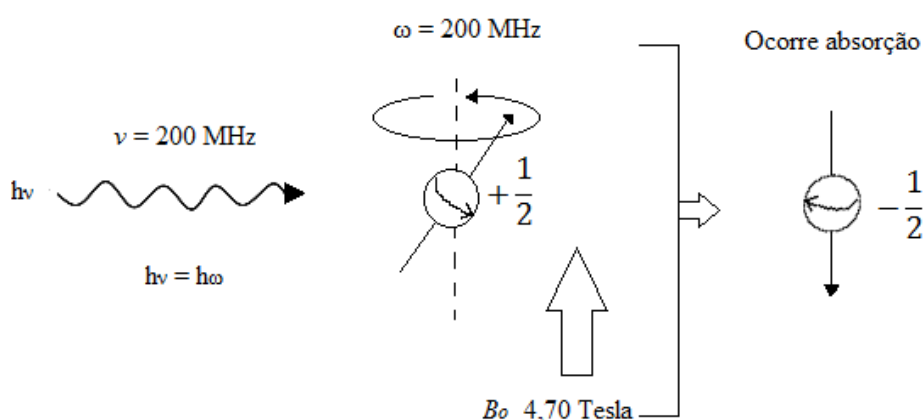


FIGURA 11 - PROCESSO DE NMR; A ABSORÇÃO OCORRE QUANDO $\nu = \omega$.
FONTE: Adaptado de PAVIA *et al.*, 2010.

De maneira simplificada, são três os itens a serem observados num espectro de NMR- ^1H : integração, deslocamento químico e multiplicidade do sinal. A integração é proporcional à quantidade de hidrogênios de cada sinal, sendo que cada pico equivale a um tipo de hidrogênio da molécula em análise (PAVIA *et al.*, 2010). Como é vista a proporção entre os hidrogênios, se houver mistura na amostra, pode-se obter a proporção de cada uma através da integração. Se um hidrogênio do componente A da amostra teve integração 0,2 e um hidrogênio do componente B teve integração 1, pode-se dizer que a proporção entre os componentes 2 e 1 é de 5:1.

O deslocamento químico está relacionado com a blindagem do hidrogênio em questão. Cada próton está rodeado por diferentes elétrons, fazendo com que fiquem em ambientes eletrônicos diferentes entre si, sendo blindados por estes elétrons (PAVIA *et al.*, 2010). Como é aplicado um campo magnético dentro do espectrômetro de NMR, os elétrons de valência dos átomos circulam, gerando um

campo magnético na direção oposta do aplicado e, quanto maior for a densidade eletrônica ao redor do núcleo, mais blindado ficará este núcleo (PAVIA *et al.*, 2010). Como dito anteriormente, quanto menor a intensidade do campo, menor a frequência angular e mais blindado está o núcleo, apresentando, portanto, uma frequência de ressonância menor (PAVIA *et al.*, 2010). Utiliza-se um padrão de tetrametilsilano (TMS) como zero para medir, em partes por milhão (ppm), as diferenças de ressonância nesta técnica, uma vez que seus hidrogênios são mais blindados que os de outras moléculas orgânicas no geral (PAVIA *et al.*, 2010). A medida em ppm é utilizada para que a relação entre a intensidade do campo aplicado e o deslocamento em relação ao TMS seja padronizada, não variando com a frequência do espectrômetro (PAVIA *et al.*, 2010).

A partir da multiplicidade do sinal, sabe-se quantos são os hidrogênios ligados aos átomos vizinhos ao hidrogênio em análise, por exemplo, se um hidrogênio é vizinho somente a um grupo CH_3 , a multiplicidade do sinal para este hidrogênio será 4, ou seja, um quarteto (PAVIA *et al.*, 2010). A regra para interpretar a multiplicidade do sinal é $n + 1$, sendo n o número de hidrogênios dos átomos vizinhos: 1 vizinho, multiplicidade 2 (dubleto); 2 vizinhos, multiplicidade 3 (triplete) e assim por diante (PAVIA *et al.*, 2010). Isto ocorre porque os deslocamentos dos hidrogênios são influenciados pelos spins dos hidrogênios vizinhos, de forma que se o *spin* do hidrogênio vizinho é tal, que forma um campo alinhado com o incidente, o hidrogênio em análise é desblindado, caso contrário o hidrogênio em análise fica mais blindado (PAVIA *et al.*, 2010).

1.2.2 Difração de raios X

A difração de raios X (XRD) é “(...) uma técnica versátil e não-destrutiva que revela informações sobre a estrutura cristalográfica de materiais naturais e sintéticos.” (BEDÊ, 2010, p. 35). Os raios X possuem comprimentos de onda curtos, em torno de 1 Å, que são da ordem do espaçamento entre planos atômicos para sólidos, e são ondas eletromagnéticas de alta energia que, quando incidem numa superfície cristalina, são espalhadas, produzindo mínimos e máximos de intensidades, gerados respectivamente por interferências destrutivas e construtivas

(HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2007, CALLISTER; RETHWISCH, 2012). A difração ocorre quando a onda incidente encontra obstáculos capazes de dispersá-la e têm retículos cristalinos que são comparáveis em magnitude com o comprimento de onda (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986, CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Este fenômeno é consequência de uma relação de fases específica, estabelecida entre duas ou mais ondas que foram dispersas pelo obstáculo em questão, sendo que quando estas ondas se juntam de modo a somar suas amplitudes, ocorre uma difração (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Os raios X não são refratados, e sim refletidos de acordo com o ângulo de incidência (θ) da superfície, que acaba sendo o mesmo ângulo de reflexão (θ), denominado ângulo de Bragg (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2007).

O difratômetro é um aparelho utilizado para determinar em quais ângulos ocorre difração em um determinado material, e funciona como mostra a FIGURA 12 (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

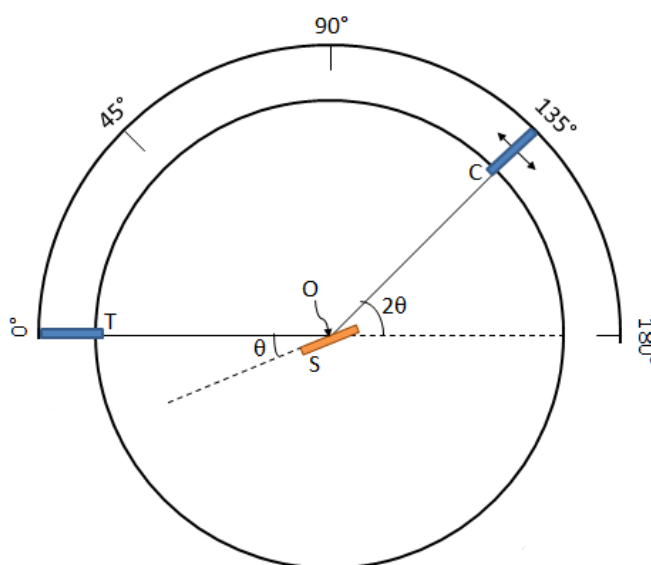


FIGURA 12 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DE UM DIFRATÔMETRO DE RAIOS X.
FONTE: Adaptado de CALLISTER; RETHWISCH (2012).

Na medida em que o detector C passa pelos diferentes ângulos, há a plotagem da intensidade do feixe difratado em função do ângulo de difração (2θ), que é medido experimentalmente (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Através da lei de Bragg (EQUAÇÃO 2), relaciona-se o comprimento de onda do raio X (λ) e a distância interatômica (d_{hkl}) (FIGURA 13) com o ângulo entre o raio incidente e os planos de difração (θ) (BEDÊ, 2010, CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

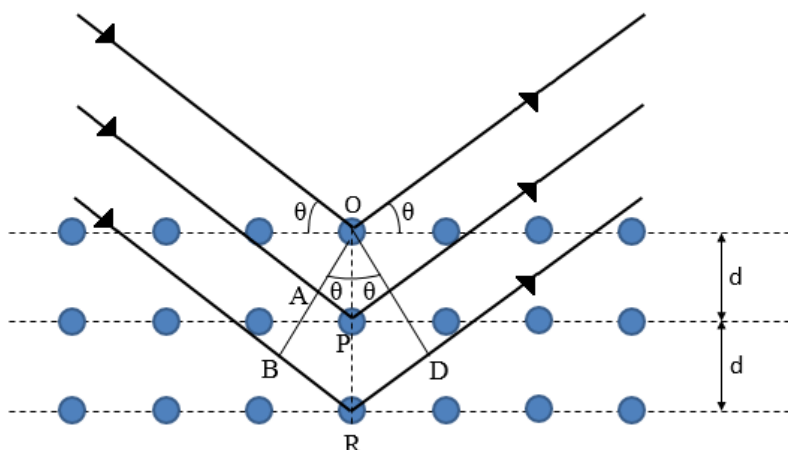


FIGURA 13 - DIFRAÇÃO DE RAIOS X EM UM CRISTAL.
FONTE: Adaptado de SKOOG; HOLLER; CROUCH (2009).

$$\begin{aligned} n\lambda &= d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \\ n\lambda &= 2d_{hkl} \sin \theta \end{aligned} \quad (2)$$

A determinação dos ângulos nos quais ocorre difração se dá devido à incidência do raio X na superfície em um ângulo θ , refletindo uma parte do feixe, também com um ângulo θ , e outra parte penetrando na amostra, sendo que esta acumulação construtiva de feixes espalhados é a difração detectada pelo aparelho (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). A partir da FIGURA 12, pode-se afirmar que a distância entre as camadas de átomos deve ser próxima ao comprimento de onda do raio incidente e estes átomos devem estar regularmente distribuídos no espaço (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). Ao final do processo, obtém-se o difratograma da amostra, que é característico dela e, portanto, este procedimento fornece a estrutura cristalina da amostra (CALLISTER; RETHWISCH, 2012).

Quanto ao seu uso para caracterizar nanomateriais, esta técnica pode ainda informar, aproximadamente, o tamanho do cristalito, que pode ser obtido através da equação de Scherrer (EQUAÇÃO 3) (BEDÊ, 2010).

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

Onde t é o diâmetro do cristalito (nm), K é o fator de Scherrer, λ é o comprimento de onda do raio X (nm), β a largura a meia altura do pico de difração (rad), θ o ângulo de Bragg (rad) (CULLITY; STOCK, 2001, BEDÊ, 2010).

Quando a amostra analisada por XRD é composta por um filme muito fino do material, faz-se necessário que a medida seja realizada com auxílio de um acessório de ângulo rasante. Este tipo de acessório faz com que o raio X incida com um ângulo rasante, apenas sobre a parte mais externa da amostra e não penetre a fundo na mesma. Observando a FIGURA 10, com o uso do acessório, o ângulo θ é o mais próximo de zero possível, variando entre 0,1 e 1°, e a amostra é ajustada de forma a ficar quase paralela ao feixe incidente. As especificações relacionadas ao acessório de ângulo rasante encontram-se no tópico relacionado à metodologia da caracterização com XRD. Sabe-se que proporcionalmente há muito mais sílica na amostra do que NPs de ouro, uma vez que o filme de NPs é fino, se comparado à espessura da lamínula (aproximadamente 0,15 mm) e, como o interesse não é na sílica e sim no filme, torna-se indispensável o uso deste acessório, para que haja a menor interferência possível relativa à sílica na amostra.

1.2.3 Microscopia de força atômica

A técnica de microscopia de força atômica faz parte da família das microscopias com sonda de varredura, que teve início com o microscópio de varredura por tunelamento (DUARTE, 2000, SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009, TAATJES *et al.*, 2013). Estes tipos de microscópios detalham a amostra até um nível atômico e a varredura contempla não somente os eixos x e y como também o eixo z, sendo possível, portanto, obter um mapeamento em 3D do que se está analisando (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009, TAATJES *et al.*, 2013).

A FIGURA 14 mostra o funcionamento simplificado de um microscópio de força atômica.

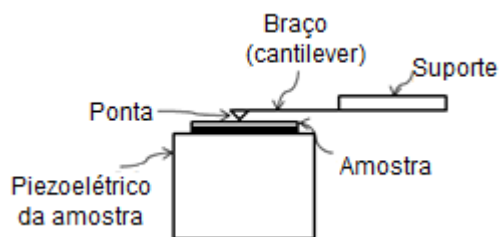


FIGURA 14 - ESQUEMA SIMPLIFICADO DO FUNCIONAMENTO DE UM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA.

FONTE: Adaptado de SKOOG; HOLLER; CROUCH (2009).

Observando a FIGURA 14, torna-se mais fácil o entendimento do funcionamento de um microscópio de força atômica, esclarecendo que estes tamanhos apresentados não correspondem à escala real das partes do equipamento, pois a ponta é micrométrica, sendo difícil enxergá-la a olho nu. A AFM tem como princípio a interação entre as forças da sonda e da amostra, fazendo com que este tipo de microscopia não seja utilizado necessariamente em amostras condutoras, mas também em amostras biológicas, por exemplo, a fim de traçar um mapa da superfície destas (DUARTE, 2000, TAATJES *et al.*, 2013). Esta interação é muito delicada, o que faz com que o equipamento seja necessariamente sensível a qualquer movimentação (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). O cantilever é sensível à força e é movimentado sobre a amostra seguindo um padrão e, para que este padrão seja mantido sem que haja pequenas oscilações nesta força, utiliza-se um tubo piezoelétrico, que pode movimentar tanto a ponta quanto a amostra (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). A ponta se movimenta de forma a manter a força de interação entre ela e a superfície da amostra constante, para que assim seja determinada a topografia da amostra. A FIGURA 15 demonstra como esta força se mantém constante ao longo da amostra.

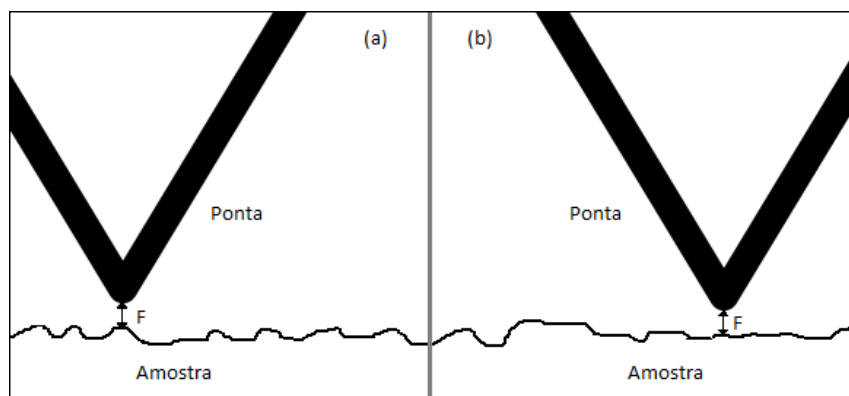


FIGURA 15 - IGUALDADE DE FORÇAS DE INTERAÇÃO EM PICOS DIFERENTES (a) E (b) DE UMA MESMA AMOSTRA.
FONTE: A autora (2015).

Conforme a ponta se movimenta nos eixos x, y e z, a topografia da amostra se forma e estas informações são detectadas e levadas a um computador, no qual é possível ver a imagem na medida em que vai se formando (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). Depois de terminada a varredura, podem ser aplicados diversos tratamentos ao resultado obtido, sendo possível verificar a distribuição das NPs na superfície do vidro e a espessura aproximada da SAM, no caso em questão, e a distribuição de tamanhos destas NPs (CALHOUN *et al.*, 2007). Manter a força constante é imprescindível, pois, se ela oscilasse demais, a leitura seria falha, podendo resultar em uma superfície lisa, quando, na realidade, era rugosa.

A interação entre a ponta e a amostra pode se dar por três métodos: não contato, contato e contato alternado, sendo que o primeiro não entra em contato direto com a amostra (FIGURA 16 a), o segundo entra em contato direto (FIGURA 16 b) e o terceiro oscila entre entrar e não entrar em contato com a amostra (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009, TAATJES *et al.*, 2013).

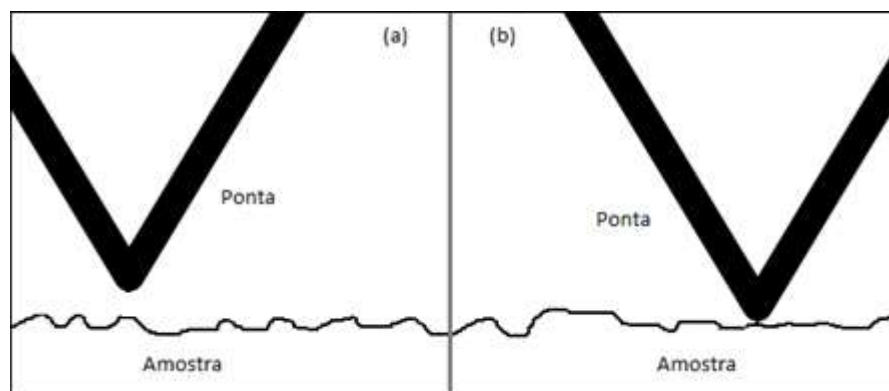


FIGURA 16 - MODOS NÃO CONTATO (a) E CONTATO (b) DE INTERAÇÃO.
FONTE: Adaptado de DUARTE (2000)

1.2.4 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS)

Utiliza-se um feixe de elétrons para varrer a amostra e as imagens em SEM são formadas a partir de elétrons espalhados, tanto retroespalhados como os gerados pela superfície da amostra, ambos sendo utilizados para gerar a imagem. As imagens obtidas a partir de elétrons secundários diferenciam regiões com picos e vales na superfície, pois os elétrons gerados num vale demoram mais para chegar ao detector, causando uma diferença de contraste pelo contorno da amostra. Utilizando os elétrons retroespalhados para formar a imagem, vê-se uma diferença entre átomos mais pesados e mais leves através do brilho observado na imagem obtida a partir de cada um. É uma técnica de superfície, pois o feixe não penetra profundamente na amostra como ocorre na XRD e, assim como o microscópio eletrônico de transmissão, é uma caracterização bidimensional, apesar de ser possível retirar informações da topografia com base na interpretação correta dos dados retirados da imagem. A FIGURA 17 mostra um esquema do funcionamento do microscópio eletrônico de varredura com EDS acoplado, de forma a facilitar o entendimento a respeito da coleta de dados referentes à amostra.

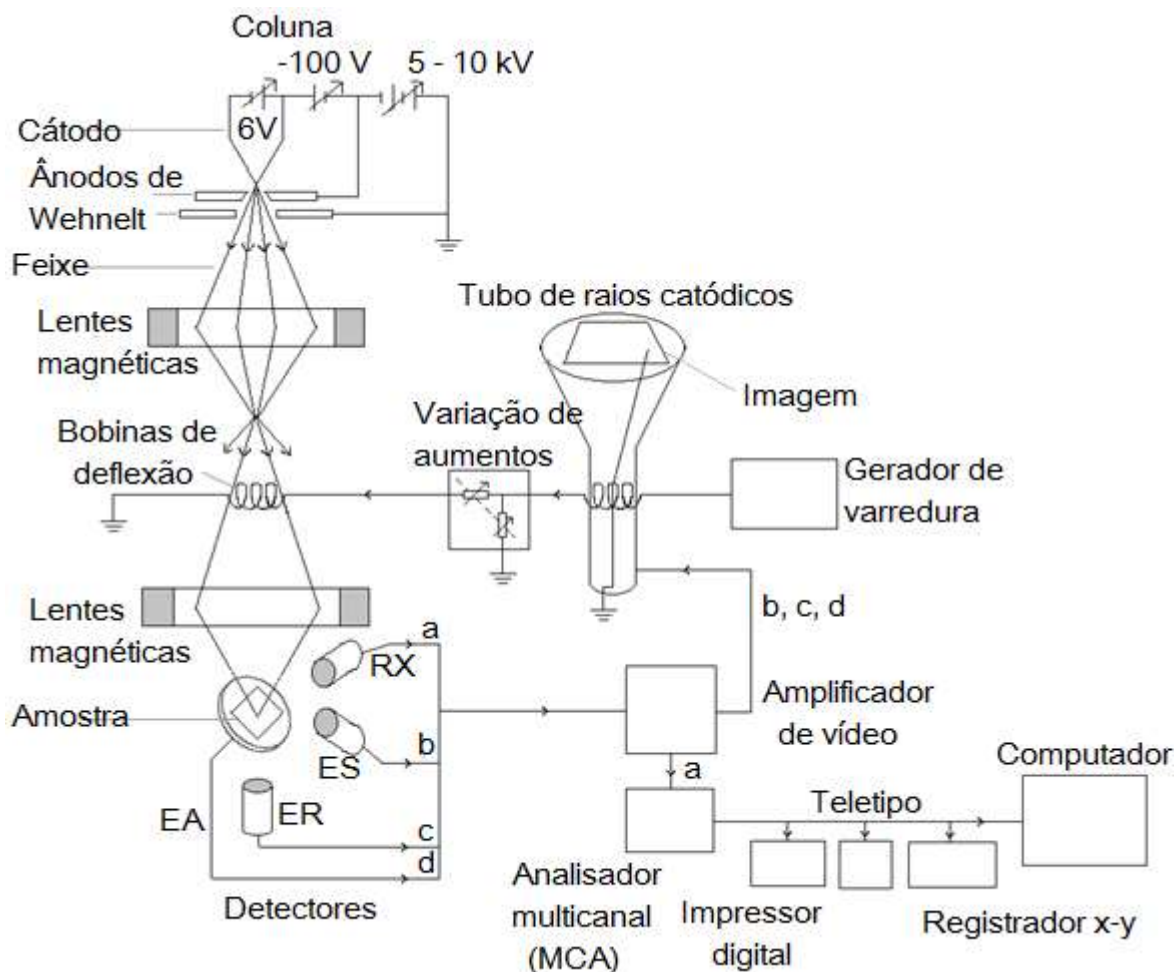


FIGURA 17 - PRINCÍPIO DE FUNCIONAMENTO DO SEM-EDS, ONDE RX SÃO RAIOS X, ES ELÉTRONS SECUNDÁRIOS, ER ELÉTRONS RETROESPALHADOS E EA ELÉTRONS ABSORVIDOS.

FONTE: Adaptado de PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986.

Há uma diferença de potencial quando a amostra é atingida pelo feixe de elétrons e, quando estes elétrons se chocam com a amostra, eles precisam sair. Se a amostra for isolante, eles permanecem e ela começa a carregar, o que faz com que a imagem escureça gradativamente, ou seja, a amostra está carregando e a imagem é perdida. Esta perda se deve ao fato de não haver elétrons chegando ao detector, pois eles estão ficando na amostra. Como as amostras, neste caso, são isolantes, é necessário recobri-las com Cr (metalização), para que não carreguem durante a obtenção da imagem.

Apesar da deposição de Cr na superfície ser necessária, a caracterização é feita da amostra como ela é, observando a distribuição do nanomaterial na forma como foi produzido, o que garante informações importantes relacionadas à

uniformidade de filmes, tamanho de partículas, distribuição de partículas na amostra, dentre outros fatores que podem afetar as propriedades dos nanomateriais.

No caso do EDS, que é uma espectroscopia, podem ser feitas imagens a partir dos dados obtidos por EDS. As informações relacionadas à EDS são advindas dos raios X característicos emitidos pela amostra e, como estes vêm de uma parte mais profunda (FIGURA 18), por menor que seja o *spot size* (tamanho da “ponta”) do feixe, a qualidade da imagem em EDS sempre será menor que a imagem apenas com SEM. O feixe incidente retira elétrons da amostra, gerando elétrons secundários; os elétrons de níveis mais externos passam para a vacância formada, gerando uma diferença de energia, que pode ser liberada na forma de raios X. Esta energia difere para cada elemento, o que torna estes raios X característicos e faz com que seja também possível montar uma imagem de distribuição elementar qualitativa da amostra com SEM-EDS (PADILHA, AMBROZIO FILHO, 1986).

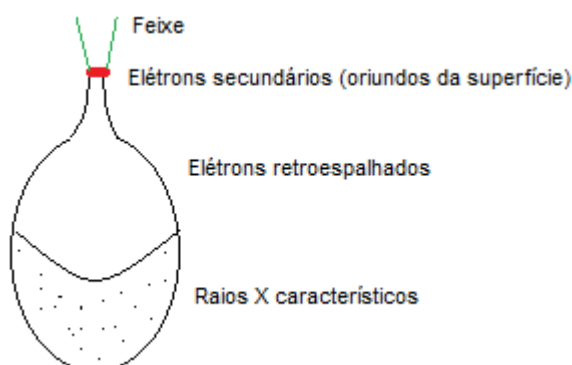


FIGURA 18 - PROFUNDIDADE DA ORIGEM DOS RAIOS X CARACTERÍSTICOS FORMADOS A PARTIR DA INTERAÇÃO DO FEIXE COM A SUPERFÍCIE DA AMOSTRA. FONTE: A autora (2015).

A EDS fornece um espectro com diversos picos, sendo a intensidade de cada pico dependente de diversos fatores, dentre eles a intensidade do sinal e do feixe incidente e da densidade do átomo onde este feixe está incidindo, sendo que cada pico se refere a um elemento. Para fazer a imagem de EDS, seleciona-se um desses picos e relaciona-se esse pico com um elemento e esse elemento com a intensidade dos pontos onde ele foi observado na amostra, fazendo o mapeamento elementar. Através da imagem de SEM-EDS espera-se poder diferenciar visualmente as lamínulas com os tz, tz-SH e oxa-SH alquilados das sem o grupo orgânico, não pela imagem em si, mas pela distribuição elementar, mesmo que este seja um método apenas qualitativo (SHIRAI *et al.*, 2006).

1.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão

O microscópio eletrônico de transmissão é fundamental em trabalhos que envolvem caracterização de nanomateriais, pois, como dito anteriormente, as propriedades das NPs são extremamente dependentes de seus formatos e tamanhos. A sensibilidade do sensor, no caso deste trabalho, é afetada também por estas propriedades e pela presença ou ausência dos grupos orgânicos na sua superfície. Com a TEM, é possível verificar as variáveis relacionadas às AuNPs, a fim de confirmar os resultados obtidos com as demais técnicas de caracterização (ZARBIN, 2007, PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986).

De forma simplificada, o microscópio eletrônico de transmissão funciona com base na incidência de um feixe de elétrons sobre a amostra, conforme este feixe é ajustado por uma sequência de lentes eletromagnéticas dentro de um tubo evacuado (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). A FIGURA 19 mostra um esquema de funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão.

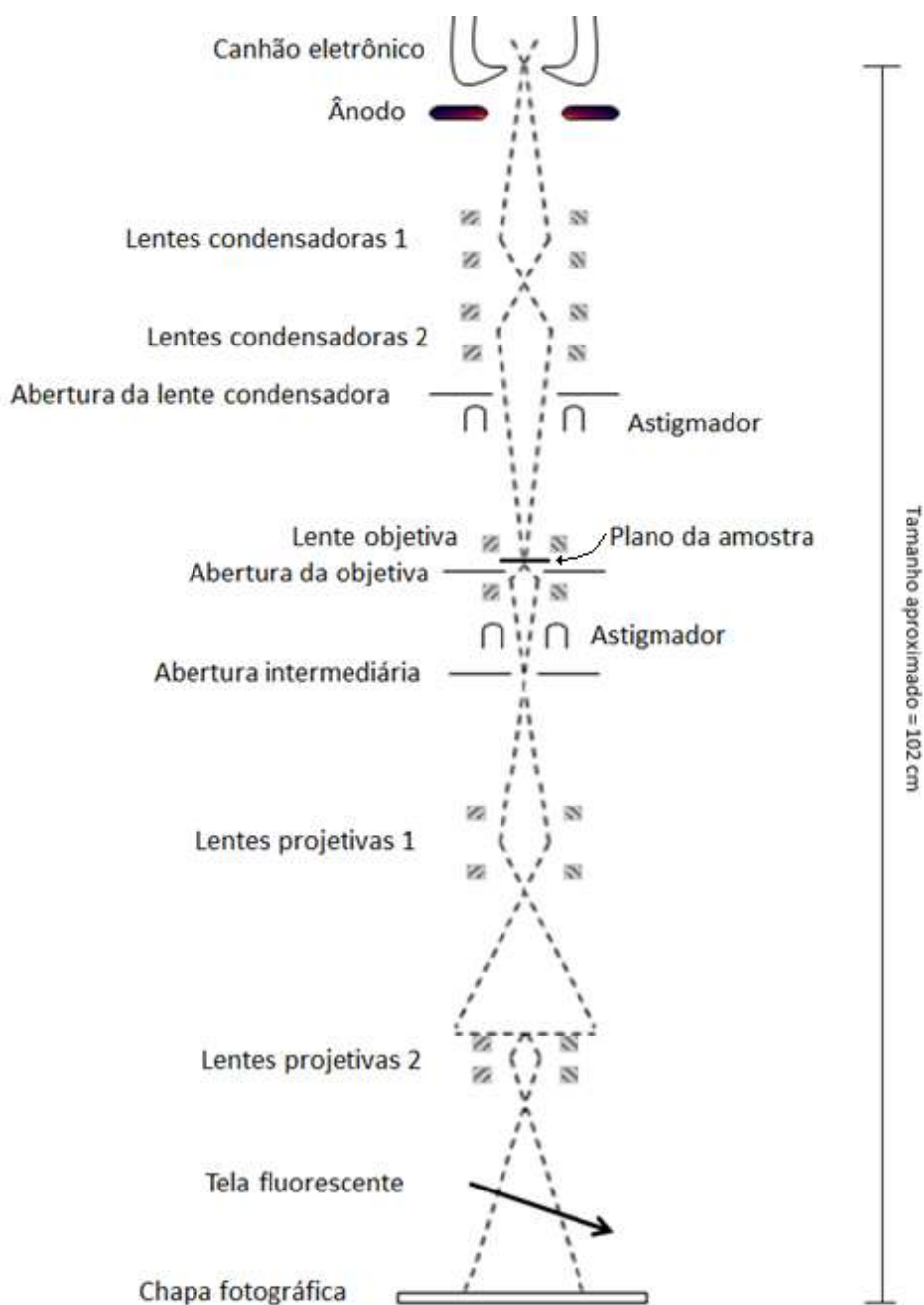


FIGURA 19 - DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UM TEM, MOSTRANDO SEUS COMPONENTES PRINCIPAIS.

FONTE: Adaptado de PADILHA; AMBROZIO FILHO (1986).

Dentre as várias lentes mostradas na figura acima, destaca-se a objetiva, uma vez que as condensadoras atuam apenas na produção de um feixe paralelo e suficientemente intenso para incidir na amostra. A lente objetiva, a partir dos feixes eletrônicos que saem difratados da amostra, forma a primeira imagem da distribuição angular destes feixes, sendo que estes dependem do arranjo dos átomos na amostra (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). Em seguida, as lentes

projetivas servem para aumentar a imagem ou o diagrama de difração formado na etapa anterior, que são observados na chapa fotográfica e, através de uma câmera CCD (do inglês, *charge-coupled device*, ou dispositivo de carga acoplada) acoplada ao microscópio, a imagem pode ser observada também na tela de um computador ligado ao equipamento (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986).

Com a TEM é possível detectar tanto amostras amorfas quanto cristalinas. Como há tanto AuNPs quanto vidro na amostra, enxerga-se uma mistura dos dois, tanto nas imagens quanto nas figuras de difração. Os grupos orgânicos luminescentes não são vistos por esta técnica (CALHOUN *et al.*, 2007). Mesmo tendo proporcionalmente mais vidro do que AuNPs nas amostras em questão, as NPs são facilmente distinguidas da sílica, uma vez que num sólido amorfo os elétrons são espalhados em várias direções. Num arranjo cristalino os elétrons seguem numa mesma direção, intensificando o sinal da amostra cristalina em relação à amorfa (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). A FIGURA 20 ilustra esta diferença na interação do feixe com amostras cristalinas e amorfas.

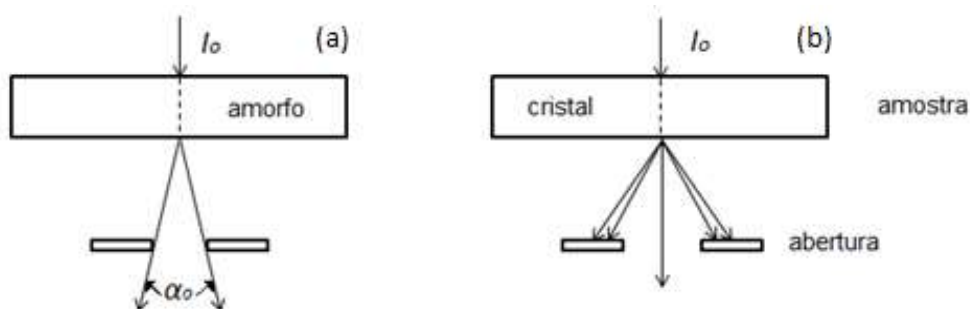


FIGURA 20 - INTERAÇÃO DO FEIXE DE ELÉTRONS INCIDENTE COM UMA AMOSTRA (a) AMORFA E (b) CRISTALINA, OCORRENDO, RESPECTIVAMENTE, ESPALHAMENTO E DIFRAÇÃO.

FONTE: Adaptado de PADILHA; AMBROZIO FILHO (1986).

Na imagem, a sílica apresenta-se mais translúcida, enquanto que as partes cristalinas são pontos ou regiões mais escuras.

Para que sejam obtidas as figuras de difração modifica-se o ângulo de incidência do feixe na amostra, inclinando-o com relação à amostra. Esta inclinação faz com que todos os planos cristalinos da amostra possuam um ângulo de Bragg com relação ao feixe, havendo, desta forma, difração de elétrons apenas onde se aplica a lei de Bragg, ou seja, apenas onde há planos cristalinos.

Nas figuras de difração a diferença entre amorfo e cristalino não é vista tão facilmente, uma vez que há uma mescla entre as duas figuras de difração possíveis (FIGURA 21), no entanto, apesar disso, é possível calcular a distância interplanar.

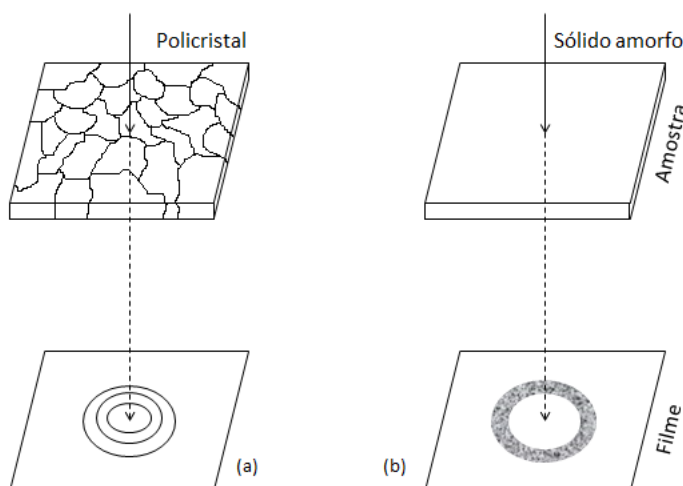


FIGURA 21 - FIGURAS DE DIFRAÇÃO ESPERADAS PARA UM (a) POLICRISTAL E PARA UM (b) SÓLIDO AMORFO.

FONTE: Adaptado de PADILHA; AMBROZIO FILHO (1986).

Apesar da sílica ser mais transparente e o ouro mais escuro, é possível que sejam feitas falsas interpretações caso haja, por exemplo, muita sílica aglomerada, de forma a parecer NPs aglomeradas, ou com alturas de amostra muito diferentes, dificultando a diferenciação de NPs e sílica. Para tirar esta dúvida, utiliza-se a imagem de campo escuro, na qual apenas as NPs aparecem, mas desta vez, não como formas escuras, e sim como formas brilhantes. Isto acontece porque a imagem é obtida com elétrons difratados, o que revela apenas a parte cristalina da amostra (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). A imagem de campo escuro pode ser obtida tanto pelo deslocamento da abertura da objetiva quanto pela inclinação da fonte de elétrons e, neste trabalho, as imagens de campo escuro foram obtidas pelo primeiro método (PADILHA; AMBROZIO FILHO, 1986). A FIGURA 22 ilustra as diferenças entre os feixes para obtenção de campo claro e campo escuro, onde I_0 é o feixe incidente na amostra, I é o feixe transmitido, que gera a imagem de campo claro e I_1 é o feixe difratado, que gera a imagem de campo escuro.

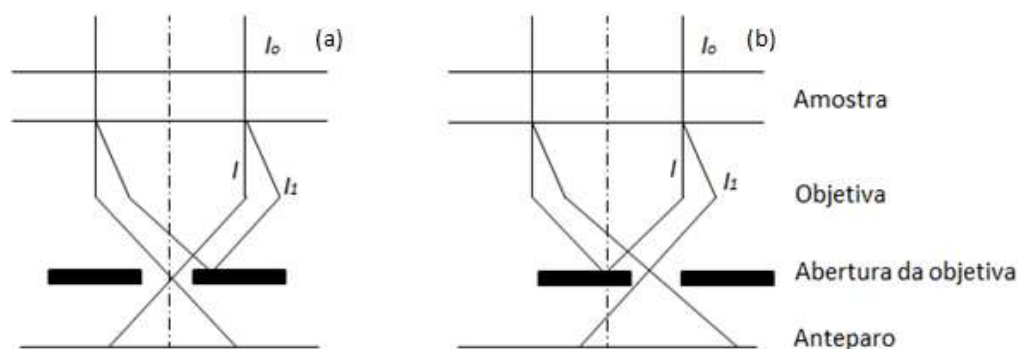


FIGURA 22 - POSSIBILIDADES DE FORMAÇÃO DE IMAGEM COM TEM: (a) CAMPO CLARO E (b) CAMPO ESCURO OBTIDO COM O DESLOCAMENTO DA ABERTURA.
FONTE: Adaptado de PADILHA; AMBROZIO FILHO (1986).

1.2.6 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Nesta técnica analisam-se as vibrações ocorridas nas moléculas com excitações em comprimentos de onda que vão de 2,5 μm a 25 μm , conhecida como região vibracional do infravermelho (IV) (PAVIA *et al.*, 2010). De acordo com a FIGURA 23 abaixo, observa-se que a frequência é inversamente proporcional ao comprimento de onda e diretamente proporcional à energia. A região do IV fornece informações obtidas a partir de transições vibracionais das moléculas analisadas, exibidas em forma de um espectro IV, com sinais de grupos funcionais de cada molécula em regiões com números de onda específicos, expressos em cm^{-1} , ou seja, o inverso do comprimento de onda (λ), desta forma a energia torna-se diretamente proporcional ao número de onda (PAVIA *et al.*, 2010).

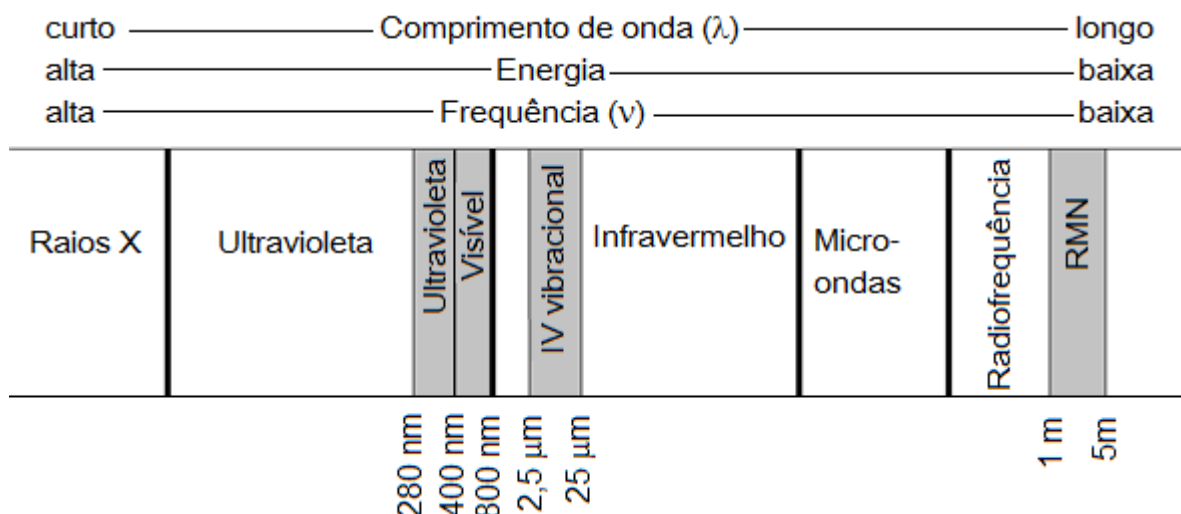


FIGURA 23 - PARTE DO ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO
 FONTE: Adaptado de PAVIA *et al.*, 2010.

A energia incidente sobre a molécula em análise pode ocasionar excitação em todas as regiões do espectro IV, porém a molécula só absorve energia quando a radiação corresponde à frequência vibracional de estiramento e dobramento de suas ligações, o que aumenta a amplitude dos movimentos vibracionais, aparecendo na forma de um sinal no espectro (PAVIA *et al.*, 2010). Esta absorção de radiação só ocorre, no entanto, em ligações de moléculas que possuem um momento de dipolo variável com o tempo, pode-se dizer, portanto, que a absorção no IV ocorre quando o momento de dipolo de uma ligação tem a mesma frequência da radiação incidente, desta forma, moléculas que possuem apenas ligações simétricas não podem ser caracterizadas por FTIR (PAVIA *et al.*, 2010). Os modos de estiramento podem ser simétricos ou assimétricos e os de dobramento são classificados em *scissoring*, *rocking*, *wagging* e *twisting*, sendo que as duas primeiras ocorrem no plano e as duas últimas fora do plano (PAVIA *et al.*, 2010). Estes modos vibracionais são tidos como fundamentais, porém não são os únicos a aparecerem num espectro IV (PAVIA *et al.*, 2010). As bandas de harmônicas, de combinações e de diferença também podem aparecer no espectro IV na forma de bandas mais fracas (PAVIA *et al.*, 2010). Harmônicas são bandas semelhantes à banda obtida com a vibração do estado fundamental, no entanto, ocorrem quando o estado fundamental é excitado para uma energia mais alta, aparecendo no espectro como múltiplos inteiros da frequência fundamental (PAVIA *et al.*, 2010). O acoplamento de duas frequências vibracionais de uma molécula origina uma nova frequência, que aparece no espectro

na forma de uma banda de combinação, já as diferenças entre duas bandas interativas originam as bandas de diferença (PAVIA *et al.*, 2010). O acoplamento entre bandas e estas bandas secundárias dificultam a interpretação do espectro IV, por isso faz-se necessário o uso de outras técnicas para caracterizar uma mesma amostra o que, no entanto, não torna esta técnica dispensável, pelo contrário, a torna essencial para obter um resultado conclusivo a respeito de uma amostra.

As amostras ++ e ++oxa-SH, bem como o tz, tz-SH e oxa-SH sintetizados foram caracterizados por ATR (*attenuated total reflectance*), que é uma espectroscopia de reflexão total atenuada, utilizada para amostras de difícil manuseio, como é o caso dos filmes. Os compostos orgânicos não precisam ser caracterizados por ATR porém, para efeito de comparação com os filmes, foi utilizada a mesma técnica de caracterização. Para a obtenção de espectros ATR utiliza-se um cristal, que será o meio mais denso, em contato com a amostra, que é o meio menos denso, no caso, as lamínulas e os compostos orgânicos isolados, do modo como foram obtidos (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). Ao passar um feixe de radiação de um meio mais denso para um menos denso há reflexão e, durante este processo, o feixe penetra no meio menos denso para, apenas depois, ser refletido, sendo que esta profundidade de penetração tem diversas variáveis, dentre elas os índices de refração dos dois materiais e o comprimento de onda (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). A esta radiação que penetra na amostra dá-se o nome de radiação evanescente e, quando o meio mais denso absorve esta radiação, o feixe é atenuado, ou seja, ocorre a reflexão total atenuada (ATR) (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). O espectro obtido por ATR é semelhante ao espectro comum de FTIR porém com intensidades relativas diferentes, por isso todas as amostras, inclusive as dos compostos orgânicos isolados, foram feitas por ATR (SKOOG; HOLLER; CROUCH, 2009). A profundidade de penetração do feixe na amostra é muito pequena, por isso esta técnica é importante para caracterizar filmes finos como os obtidos neste trabalho.

1.2.7 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis

O princípio desta técnica baseia-se na absorção de radiação eletromagnética no espectro na região do ultravioleta e visível, com consequente transição de um estado de energia fundamental para um excitado, em níveis eletrônicos (FIGURA 24) (PAVIA *et al.*, 2010). Ao absorver energia, ocorre, na maior parte das vezes, a transição de um elétron da molécula presente no orbital ocupado de maior energia para o de desocupado de menor energia, ou seja, uma transição HOMO-LUMO, porém, pode ocorrer apenas uma transição de um orbital ocupado qualquer para um desocupado de maior energia qualquer (PAVIA *et al.*, 2010). A transição HOMO-LUMO é mais favorável devido ao fato de requerer menor energia do que uma transição a partir de um nível de menor energia que o orbital HOMO (PAVIA *et al.*, 2010).

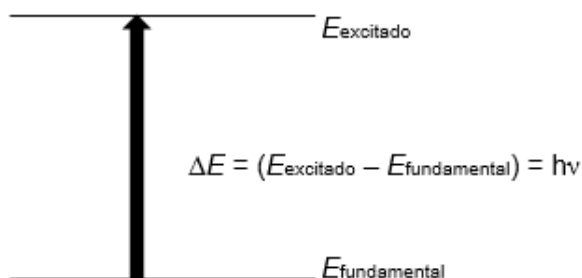


FIGURA 24 - PROCESSO DE EXCITAÇÃO ELETRÔNICA.
FONTE: Adaptado de PAVIA *et al.* (2010).

NPs metálicas e nanoestruturas com dimensões significativamente menores que o comprimento de onda da luz de excitação são caracterizadas por uma intensa e ampla banda de absorção na região visível do espectro (HUTTER; FENDLER, 2004). A banda *plasmon* do ouro situa-se entre 500 e 600 nm, sendo que a largura e a intensidade da banda, assim como a posição do máximo de absorção dependem do tamanho, da distribuição de tamanhos, do formato, do ambiente químico bem como da distância entre as partículas formadoras das NPs, pois há interações dipolo-dipolo entre estas partículas, que resultam da oscilação *plasmon* de uma única partícula (HUTTER; FENDLER, 2004, TU; SUN; GRATTAN, 2012).

Depois desta breve introdução sobre a importância de sensores, nanomateriais, bem como a caracterização extensiva dos novos materiais

sintetizados, fica clara a necessidade do desenvolvimento de materiais que promovam melhorias significativas em situações de intensificação de sinais, seja para sensoriamento ou para medidas de caracterização como a espectroscopia Raman, o que deixa clara a importância do desenvolvimento do presente trabalho.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho é o crescimento de nanopartículas de ouro em lamínulas de sílica com posterior deposição de tetrazol (tz e tz-SH) e oxadiazol (oxa-SH) alquilados para que, futuramente, estes filmes possam ser aplicados diretamente na superfície de fibras ópticas, e analisar como estas nanopartículas, juntamente com os grupos tz, tz-SH e oxa-SH, se comportam na superfície do substrato. Estes grupos orgânicos são compostos estáveis química, fisiológica e termicamente, devido à ressonância do anel tetrazol, um dos motivos pelos quais foram selecionados para serem utilizados neste trabalho (MOLIN, 2008).

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Crescimento das AuNPs na superfície de sílica em condições específicas, estabelecendo controle do tamanho, forma e quantidade de NPs depositadas;
2. Síntese do tz e tz-SH com posterior deposição dos mesmos no filme de NPs de ouro;
3. Estudo da deposição o oxa-SH no filme de NPs;
4. Avaliação da interferência da presença dos grupos orgânicos no material final obtido;
5. Caracterização extensiva das lamínulas com os filmes e os grupos depositados, para verificar as diferenças entre as lamínulas na presença e ausência dos grupos orgânicos, com o auxílio das seguintes técnicas: ressonância magnética nuclear (NMR), difração de raios X (XRD), microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS), microscopia eletrônica de transmissão (TEM), espectroscopia vibracional de absorção na

região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).

3. METODOLOGIA

3.1 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1.1 Limpeza das lamínulas de vidro

A primeira etapa deste trabalho foi relacionada à limpeza do substrato escolhido para o crescimento das AuNPs e foi feita com base em procedimento descrito por Ronconi (2002). As lamínulas foram lavadas com detergente comum e enxaguadas com água deionizada e em seguida mantidas em solução contendo detergente neutro (EXTRAN 10%), com a temperatura entre 80 e 90°C por 1 h e 30 min. Após esta etapa, permaneceram em solução 0,2 mol.L⁻¹ de HNO₃, entre 80 e 90°C por 1 h e 30 min. Antes do uso, as lamínulas foram lavadas com água deionizada e acetona, e imediatamente secas com ar quente. As lamínulas que não foram utilizadas logo após a limpeza foram armazenadas em suportes de etil-vinil acetato (EVA) de forma a ficarem isoladas umas das outras, em solução de HNO₃, 0,2 mol.L⁻¹ num frasco de plástico com tampa e antes do uso foram também lavadas com água deionizada e acetona e secas com ar quente. A FIGURA 25 mostra um esquema com estas etapas, a fim de facilitar o entendimento.

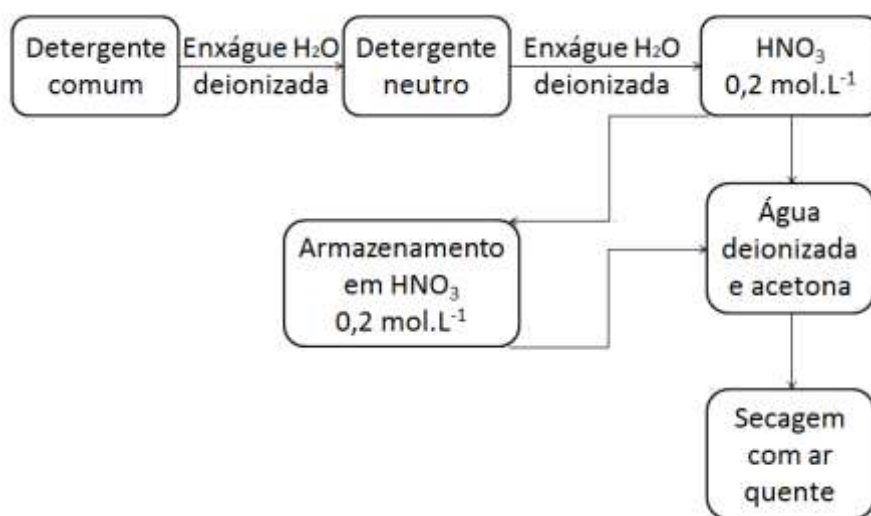


FIGURA 25 - ESQUEMA DE LIMPEZA DAS LAMÍNULAS
FONTE: A autora (2015).

3.1.2 Funcionalização da sílica

Esta e as demais etapas do procedimento relacionadas à funcionalização das lamínulas e à síntese das AuNPs foram feitas de acordo com modificações de metodologias já relatadas na literatura, como as de Oldenburg e colaboradores (1998), Leff, Brandt e Heath (1996), Duff e Baiker (1993), Hussain e colaboradores (2005) e Acres e colaboradores (2012).

Após a secagem das lamínulas com ar quente, estas foram deixadas em solução chamada de piranha 1:2, feita com 15 mL de H_2O_2 e 30 mL de H_2SO_4 concentrado (1:2), por 30 minutos. Logo após o tempo decorrido, as lamínulas foram enxaguadas com água deionizada e colocadas em cadinhos para serem levadas à mufla a 240°C por 24 h. Como foram feitas várias lamínulas por vez, em cada béquer de 50 mL, com 45 mL de solução piranha, foram colocadas 5 lamínulas e, em cada cadinho, duas lamínulas, tomando o devido cuidado para que se mantivessem afastadas umas das outras.

Após a etapa de oxidação, as lamínulas de sílica foram funcionalizadas com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES), usando tolueno como solvente. Foram feitas soluções de 40,0 mL, de $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$ de APTES, referidas como soluções (A). Foram mergulhadas 5 lamínulas em cada béquer com APTES, sendo mantidas nestas soluções por 2 h. A rota proposta não necessita de passivantes, uma vez que o APTES funciona como núcleo de crescimento e o tempo de exposição à solução de HAuCl_4 é o fator limitante de crescimento. Após terminar a síntese dos filmes, as AuNPs não voltam a crescer, mesmo sem a presença de agentes passivantes.

3.1.3 Preparo das soluções de HAuCl_4

Após o tempo decorrido com as lamínulas em contato com o APTES, estas foram enxaguadas com tolueno, deixadas ao ar para que o tolueno evaporasse completamente e em seguida colocadas nas soluções de ácido tetracloroáurico.

Partindo de uma solução estoque de HAuCl_4 de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, foi feita uma diluição com água deionizada para chegar na concentração de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ do

ácido, referida como solução (B), com volume aferido para 40,0 mL com água deionizada. A solução de $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ foi preparada com 1,00 g de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ diluído em 5,08 mL de água deionizada.

Na solução (B) foram colocadas lamínulas que estavam na solução (A), formando lamínulas ++ (APTES mais concentrado e HAuCl_4 mais concentrado), como mostra o esquema da FIGURA 26. As lamínulas foram mantidas nesta solução de HAuCl_4 por 2 h.

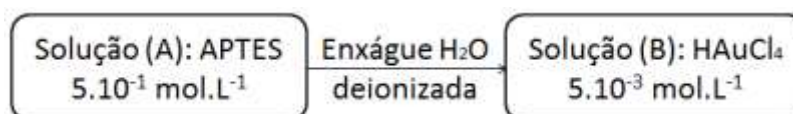


FIGURA 26 - ESQUEMAS DA COLOCAÇÃO DAS LAMÍNULAS NA SOLUÇÃO ÁCIDA
FONTE: A autora (2015).

3.1.4 Preparo das soluções de NaBH_4

As soluções de boroidreto de sódio foram preparadas imediatamente antes do uso e, usando água deionizada como solvente, foram feitas soluções com relação boroidreto-ácido 2:1. A concentração das soluções foi $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (C), tendo 40,0 mL cada solução final. Antes de serem mergulhadas nas soluções de boroidreto de sódio, as lamínulas foram enxaguadas com água deionizada e então mantidas nestas novas soluções por cerca de 1 h.

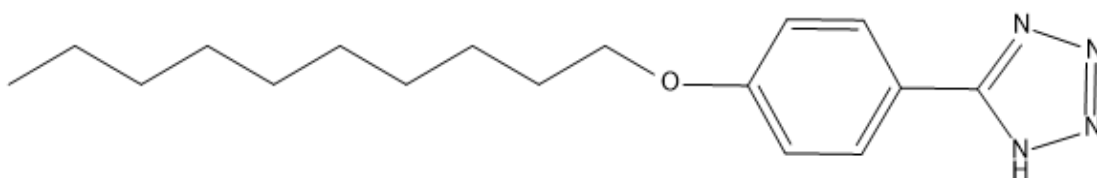
A rota proposta é, portanto, simples e de fácil reprodutibilidade, uma vez que não possui etapas que demandam cuidado extremo, exceto no preparo da solução-mãe de HAuCl_4 , que foi ser feita em atmosfera de argônio.

3.1.5 Síntese dos ligantes tz, tz-SH e oxa-SH

Para acompanhar as reações, fez-se uso de cromatografia de camada delgada (TLC) em placas de alumínio Macherey-Nagel ALUGRAM Xtra SIL G/UV²⁵⁴ com 0,20 mm de sílica gel 60 com indicador de fluorescência UV₂₅₄. Os ligantes

foram caracterizados por espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier e NMR- ^1H .

3.1.5.1 Síntese do 5-(4-(deciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol (tz)



A metodologia utilizada para esta etapa foi baseada no trabalho de Srivastava e colaboradores (2008).

Partindo do composto comercial 4-cianofenol, uma reação de alquilação foi feita no grupamento fenol, obtendo-se a cianonitrila. Para esta reação, foram usados 4-cianofenol, 1-bromodecano e carbonato de potássio, de forma que a proporção molar fosse de 1:1,1:2,5. O solvente utilizado foi butanona e 3 gotas de DMF foram adicionadas para catalisar a reação. A ordem de adição dos reagentes foi a seguinte: 4-cianofenol, butanona, K_2CO_3 , 1-bromodecano e DMF. O sistema foi deixado em refluxo com agitação, a 88°C por 24 h. Foram feitas placas cromatográficas uma, duas e 24 h após o início da reação, usando como branco 4-cianofenol em butanona, correndo em clorofórmio e revelando em iodo. Após o término da reação, o conteúdo foi colocado no rotaevaporador até que todo o solvente fosse extraído.

A 4-(deciloxi)benzonitrila (cianonitrila) foi recristalizada e, para isso, foi solubilizada em etanol a quente, também a 88°C , de modo que as impurezas ficaram no solvente. Filtrou-se em Büchner, porém o funil estava morno e, como o ponto de fusão da cianonitrila é em 30°C , aproximadamente, ela ressolubilizou. Foi deixada então no congelador por 24 h. O rendimento da reação foi de 66,02%.

Numa etapa de adição 1,3-dipolar e ciclização térmica, o tz foi preparado a partir da cianonitrila. Para esta reação, foi utilizada a cianonitrila obtida na etapa anterior, NaN_3 e NH_4Cl , de forma que a proporção molar fosse de 1:3:3. Foi utilizado DMF como solvente e todos os reagentes foram adicionados simultaneamente. O sistema foi deixado em refluxo com agitação a 120°C por 48 h.

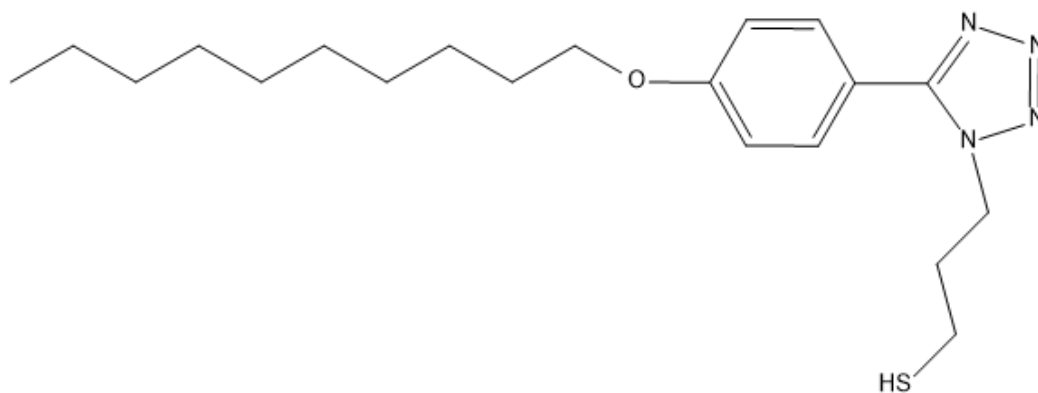
Após o período completo, o conteúdo do balão foi retirado do aquecimento e despejado em um béquer com 200 mL de água destilada gelada, em seguida, colocou-se HCl concentrado até atingir pH 3,0. Depois deste procedimento, foi feita a filtração em Büchner e a recristalização em etanol a quente, adicionando-se água em seguida, para que houvesse a precipitação do tz. O rendimento foi de 70,08%. O 5-((4-deciloxi)fenil)-2H-tetrazol obtido com esta reação foi um dos depositados sobre as lamínulas, sendo chamado nesta dissertação de tz.

Rendimento: 70,08%

FTIR (cm⁻¹): 833 (v_{H Ar}); 1257 (v_{CH₂-O}); 1392 (v_{N=N}); 1473 (v_{C=C}); 1500 (v_{C=C}); 1610 (v_{C=N}); 2848 (v_{C-H}); 2916 (v_{C-H}).

NMR-¹H (DMSO, ppm): 0,88 (t, 3H, CH₃); 1,25 (14H, 7xCH₂); 1,74 (qui, 2H, CH₂); 4,05 (t, 2H, CH₂); 7,17 (d, 2H, Ar); 7,99 (d, 2H, Ar).

3.1.5.2 Síntese do 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1H-tetrazol-1-il)propano-tiol (tz-SH)



Parte da massa do tz foi usada para fazer a síntese do 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1H-tetrazol-1-il)propano-tiol (tz-SH). Para esta síntese, foi utilizado o tz, 1,3-dibromopropano e K₂CO₃, de forma que a proporção molar fosse de 1:5:4 e o solvente utilizado foi butanona. O tz foi dissolvido em butanona a quente e adicionado gota a gota, com auxílio de um funil de adição, ao balão de duas bocas, onde já estavam os demais reagentes. Este procedimento foi realizado para garantir que a adição de tz fosse constante e em baixas concentrações. A reação foi deixada em refluxo a 70 °C por 8 h. Para acompanhar a reação, foram feitas placas cromatográficas de 50 em 50 minutos, aproximadamente, corridas em 20% de acetato de etila em hexano.

O carbonato foi filtrado a quente, como ainda havia solvente, foi deixado no rotaevaporador, até que restasse apenas um óleo. Este foi deixado na geladeira até precipitar e, em seguida, adicionou-se água e fez-se a separação das fases orgânica e aquosa por funil de separação. Foi adicionado hexano e, em seguida, heptano, para separar o 1,3-dibromopropano do produto. Deixou-se na geladeira para precipitar o produto, que foi então filtrado em Büchner e deixado no dessecador. Na parte aquosa, foi feita extração com acetato de etila, deixado no rotaevaporador e adicionado heptano para separar o 1,3-bromopropano, seguindo os mesmo passos feitos anteriormente. O rendimento da reação foi de 48,22%.

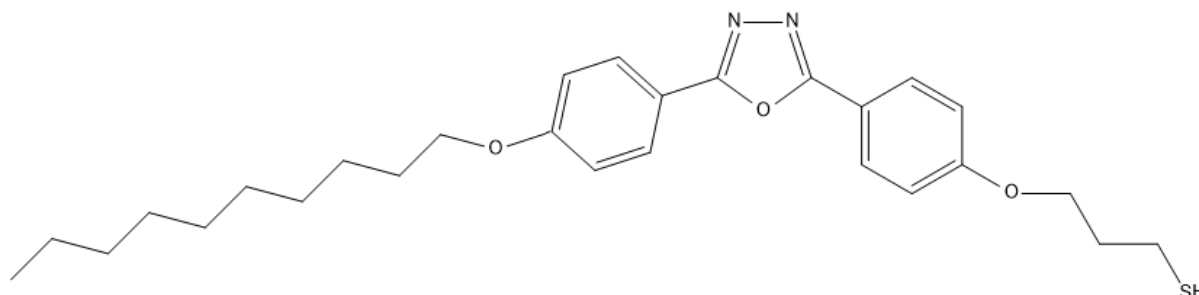
A etapa de substituição do bromo por tiol a partir do produto da terceira etapa foi baseada na metodologia de Banner e colaboradores (2010). Adicionou-se a um balão de 250 mL o tz, em seguida foram colocados o metanol e a tioureia, de forma que a proporção entre tz e tioureia fosse de 1:3,7. Deixou-se em agitação e em refluxo em atmosfera inerte por 24 h, com a temperatura de refluxo em torno de 67°C. Após o tempo decorrido, o balão foi retirado do sistema e deixado esfriar em temperatura ambiente, adicionando-se em seguida a solução de NaOH 12% e colocando novamente em sistema de refluxo a 67°C, por aproximadamente 65 h. Depois da conclusão desta etapa, o pH da solução foi ajustado para 7, com HCl e, em seguida, foram adicionados 25 mL de água destilada e fez-se extração duas vezes, utilizando CH₂Cl₂. O composto extraído com o CH₂Cl₂ foi lavado com água destilada, depois com solução saturada de NaCl. Após estes processos o produto, que estava na fase orgânica (CH₂Cl₂), foi transferido para um balão, que foi colocado no rotaevaporador, de forma que o CH₂Cl₂ restante fosse retirado. O produto foi armazenado em dessecador, até posterior utilização.

Rendimento: 45,00%

FTIR (cm⁻¹): 750 (v-(CH₂)_n); 833 (v_H Ar); 1020 (v_{C-O}); 1051 (v_{C-O}); 1257 (v_{CH₂-O}); 1394 (v_{N=N}); 1473 (v_{C=C}); 1500 (v_{C=C}); 1581 (v_{C=C}); 1610 (v_{C=N}); 2848 (v_{C-H}); 2916 (v_{C-H}).

NMR-¹H (CDCl₃, ppm): 0,88 (t, 3H, CH₃); 1,28 (14 H, 7xCH₂); 1,80 (qui, 2H, CH₂); 2,45 (qui, 2H, CH₂); 2,74 (t, 2H, CH₂); 4,00 (t, 2H, CH₂); 4,76 (t, 2H, CH₂); 7,00 (d, 2H, Ar); 8,02 (d, 2H, Ar).

3.1.5.3 Síntese do 3-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenoxi)propano-1-tiol (oxa-SH)



Em um balão de 125 mL foram adicionados o ácido acetobenzóico, 3 gotas de DMF e SOCl_2 , deixado em refluxo por 6 h. Após este tempo, concentrou-se o que havia dentro do balão para retirar o excesso de SOCl_2 . No balão contendo o cloreto de ácido, adicionou-se o tz e a piridina, deixado por 20 h em refluxo com sistema para observar a saída de N_2 . A reação foi resfriada a temperatura ambiente, despejada em água gelada e em seguida, filtrada. Após este procedimento, fez-se a recristalização com etanol e novamente filtrou-se. Esta etapa de adição 1,3-dipolar e ciclização térmica ocorreu da mesma forma ilustrada para a formação do tz.

A terceira etapa da reação foi uma hidrólise feita em balão de fundo redondo de 125 mL, no qual foi adicionado o oxadiazol, KOH e lentamente adicionou-se uma solução de EtOH/ H_2O (3:7), deixado em refluxo com agitação por 20 h. A reação foi então resfriada a temperatura ambiente, despejada em água gelada e o pH foi ajustado com HCl até 3, filtrou-se e lavou-se com água. A recristalização também foi feita com etanol.

A alquilação foi realizada em um balão de fundo redondo de 125 mL, onde foram colocados o 1,3-dibromopropano, o carbonato e o oxadiazol, solubilizados em butanona, deixada em refluxo com agitação por 20 h. A suspensão foi filtrada para retirada do carbonato, o sólido foi lavado com CHCl_3 e o solvente foi concentrado, formando um sólido residual. A recristalização foi feita em hexano.

A substituição do bromo por tiol foi feita com tioureia em metanol, da mesma forma que foi feito com o tz-SH, baseada e Banner e colaboradores (2010).

Rendimento: 88,00%

FTIR (cm^{-1}): 740 ($\nu_{\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$); 835 ($\nu_{\text{H Ar}}$); 1020 ($\nu_{\text{C-O}}$); 1170 ($\nu_{\text{C-O}}$); 1250 ($\nu_{\text{CH}_2\text{-O}}$); 1387 ($\nu_{\text{N=N}}$); 1461 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1493 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1583 ($\nu_{\text{C=C}}$); 1610 ($\nu_{\text{C=N}}$); 2850 ($\nu_{\text{C-H}}$); 2915 ($\nu_{\text{C-H}}$); 2979 ($\nu_{\text{C-H}}$).

NMR-¹H (CDCl₃, ppm): 0,88 (t, 3H, CH₃); 1,28 (14 H, 7xCH₂); 1,81 (qui, 2H, CH₂); 2,23 (qui, 2H, CH₂); 2,91 (t, 2H, CH₂); 4,01 (t, 2H, CH₂); 4,13 (t, 2H, CH₂); 6,99 (d, 2H, Ar); 8,01 (d, 2H, Ar).

3.1.6 Deposição do tz, tz-SH e oxa-SH

Foram feitos diversos filmes de AuNPs para comprovar a reprodutibilidade e também para serem feitas as deposições com o tz, tz-SH e oxa-SH. Estas deposições foram feitas em proporção 3,3:1 de tz ou tz-SH para a concentração da solução de HAuCl₄ e utilizando como solvente DMSO, sendo que a proporção foi selecionada de forma que houvesse excesso de tz e tz-SH em relação ao ouro, para que a falta dos compostos orgânicos não fosse um fator limitante para a deposição. Foram feitas soluções de 30 mL e, para cada concentração de ouro, usou-se 0,0151 g do tz e 0,0188 g do tz-SH para atingir a proporção 3,3:1.

Para o preparo da solução do oxa-SH, feita em THF, utilizou-se parte da massa obtida com a reação, que foi de 70,2 mg, originando uma solução de 0,0005 mol.L⁻¹ com uma proporção de 1:10 de oxa-SH para a concentração da solução de HAuCl₄.

A deposição do tz, tz-SH e oxa-SH foi feita de forma simples, apenas fazendo as soluções dos compostos orgânicos e mergulhando as lamínulas nesta solução. As lamínulas foram deixadas nestas soluções por cerca de 30 minutos e então deixadas ao ar para que o solvente evaporasse por, aproximadamente, 1 h e 30 min. Após este procedimento, repetiu-se esta operação e então as lamínulas foram armazenadas em dessecador até serem feitas as caracterizações.

A TABELA 1 mostra a identificação de cada lamínula, bem como as concentrações de APTES, HAuCl₄, NaBH₄, tz, tz-SH e oxa-SH utilizadas.

TABELA 1 - IDENTIFICAÇÃO DAS LAMÍNULAS DE SÍLICA DE ACORDO COM AS CONCENTRAÇÕES DE APTES, HAuCl₄, NaBH₄, tz, tz-SH e oxa-SH EM CADA LAMÍNULA

Identificação	[APTES] mol.L ⁻¹	[HAuCl ₄] mol.L ⁻¹	[NaBH ₄] mol.L ⁻¹	[tz] mol.L ⁻¹	[tz-SH] mol.L ⁻¹	[oxa-SH] mol.L ⁻¹
++	0,500	5.10 ⁻³	1.10 ⁻²	-	-	-
++tz	0,500	5.10 ⁻³	1.10 ⁻²	0,0167	-	-
++tz-SH	0,500	5.10 ⁻³	1.10 ⁻²	-	0,0167	-
++oxa-SH	0,500	5.10 ⁻³	1.10 ⁻²	-	-	0,005

FONTE: A autora (2015).

3.1.7 Caracterização das amostras

A caracterização de todas as amostras foi feita após terem sido mergulhadas nas soluções redutoras de NaBH_4 (etapa 1: amostra ++), e após a deposição dos grupos orgânicos luminescentes (etapa 2: amostras ++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH), como mostrado na FIGURA 27.

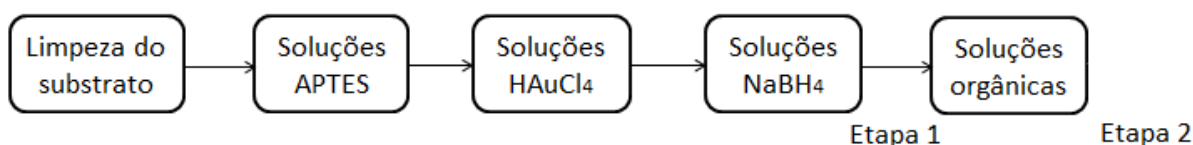


FIGURA 27 - ETAPAS ONDE FORAM FEITAS CARACTERIZAÇÕES.
FONTE: A autora (2015).

Na TABELA 2 são mostradas em quais etapas (1 e/ou 2) foram realizadas as caracterizações, a finalidade de cada análise, bem como a descrição das lamínulas caracterizadas.

TABELA 2 - FINALIDADES E ETAPAS DAS ANÁLISES PARA A CARACTERIZAÇÃO

Análises	Etapas	Finalidades	Lamínulas
NMR	tz, tz-SH e oxa-SH	Verificar a pureza dos compostos sintetizados	-
XRD	1 e 2	Verificar o ouro metálico e a formação de SAM	Todas as amostras com AuNPs depositadas
AFM	1 e 2	Verificar a uniformidade do filme de AuNPs e a funcionalização da superfície de sílica	Lamínula bruta, lamínula apenas com APTES e amostra ++
SEM-EDS	1 e 2	Verificar a uniformidade do filme e obter um possível indício da presença dos compostos orgânicos	Todas as amostras com AuNPs depositadas
TEM	1 e 2	Verificar o formato e o tamanho das NPs	Todas as amostras com AuNPs depositadas
FTIR	1, 2, tz, tz-SH e oxa-SH	Verificar a pureza dos compostos sintetizados e a formação de SAM	++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH
UV-Vis	1 e 2	Verificar banda <i>plasmon</i>	Todas

FONTE: A autora (2015).

3.1.7.1 Equipamentos utilizados para a caracterização das amostras

- Ressonância magnética nuclear (NMR- ^1H)

As análises de NMR- ^1H foram feitas com o espectrômetro de NMR Bruker DBX 200 de 4,7 Tesla (200 MHz), do centro de ressonância magnética do departamento de química da UFPR.

- Difratometria de raios X (XRD)

Os difratogramas de raios X foram obtidos em um equipamento Shimadzu XRD-6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), operando com voltagem de 40 kV, corrente de 40 mA, velocidade de varredura de $0,2^\circ\text{min}^{-1}$ e acumulação para leitura a cada 0,02 segundos. Foi utilizado um acessório de ângulo rasante THA 1101 com $\theta = 0,1^\circ$, portanto o tempo de acumulação para leitura mudou para 10 segundos (*step* 10). As leituras foram feitas diretamente nas lamínulas.

- Microscopia de força atômica (AFM)

As imagens de topografia foram obtidas no modo de não-contato, em temperatura ambiente e sob atmosfera de ar, utilizando-se o microscópio SPM modelo 9700 Shimadzu. A ponteira de silício (Nanoworld) utilizada tem constante de mola de 45 N.m^{-1} e frequência de ressonância nominal de 332 kHz. As amostras foram coladas com fita adesiva dupla face no porta-amostra do microscópio, expondo suas superfícies à observação. As varreduras foram feitas em áreas de $0,5 \times 0,5 \text{ }\mu\text{m}$, $2 \times 2 \text{ }\mu\text{m}$ e $10 \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ a uma velocidade de 0.6 Hz e digitalizadas em 512×512 pixels. Antes das análises, a ponta foi testada, fazendo a varredura de uma amostra padrão, para que as imagens das amostras não fossem interpretadas erroneamente devido a um defeito na ponta.

- Microscopia eletrônica de varredura com espectrômetro de energia dispersiva de raios X (SEM-EDS)

Para as análises de SEM-EDS foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura FEG MIRA 3, da marca Tescan.

- Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Para as amostras ++, ++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH as lamínulas foram quebradas, maceradas e dispersas em acetona. Após feita a dispersão, pingou-se uma gota da dispersão sobre grades de cobre recobertas com filme de carbono, esperou-se até que o solvente evaporasse. Realizou-se a medida em modo baixa resolução, no equipamento JEOL JEM 1200 (CME-UFPR), com voltagem de 110 kV.

- Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho dos ligantes tz, tz-SH e oxa-SH foram obtidos utilizando um FTIR Varian 640-IR, com leituras na região de 4000 a 400 cm^{-1} , em modo de reflectância total atenuada, no Departamento de Química e Biologia - UTFPR. Os espectros de infravermelho das lamínulas ++ e ++oxa-SH foram obtidos em um espectrofotômetro FTIR Perkin Elmer modelo 283 com leituras na região de 4000 a 400 cm^{-1} , em modo de reflectância total atenuada, na Central de Análises do Departamento de Química – UFSC. As leituras foram feitas diretamente nas lamínulas.

- Espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

As evidências da existência da banda *plasmon* foram obtidas utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 *Scinco S-1100*, na região de 200 a 900 nm, sendo utilizados os resultados obtidos a partir de 350 nm. As análises foram feitas

nas próprias lamínulas, utilizando como branco a lamínula branco A, em modo de transmitância.

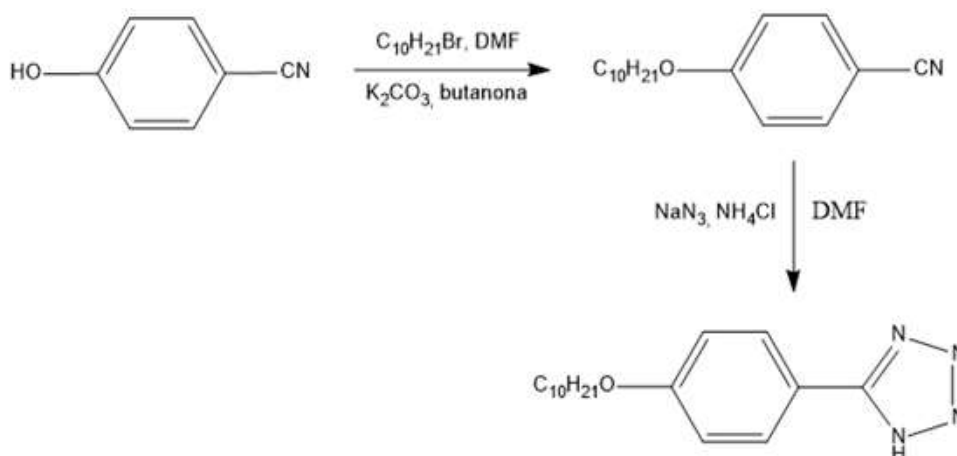
As técnicas de caracterização descritas acima foram utilizadas em colaboração com o Departamento de Química – UFPR, onde o GQNano mantém colaborações científicas, tendo acesso aos equipamentos, bem como com o Centro de Microscopia (CME) da UFPR.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO POR NMR-¹H DOS LIGANTES tz, tz-SH E oxa-SH

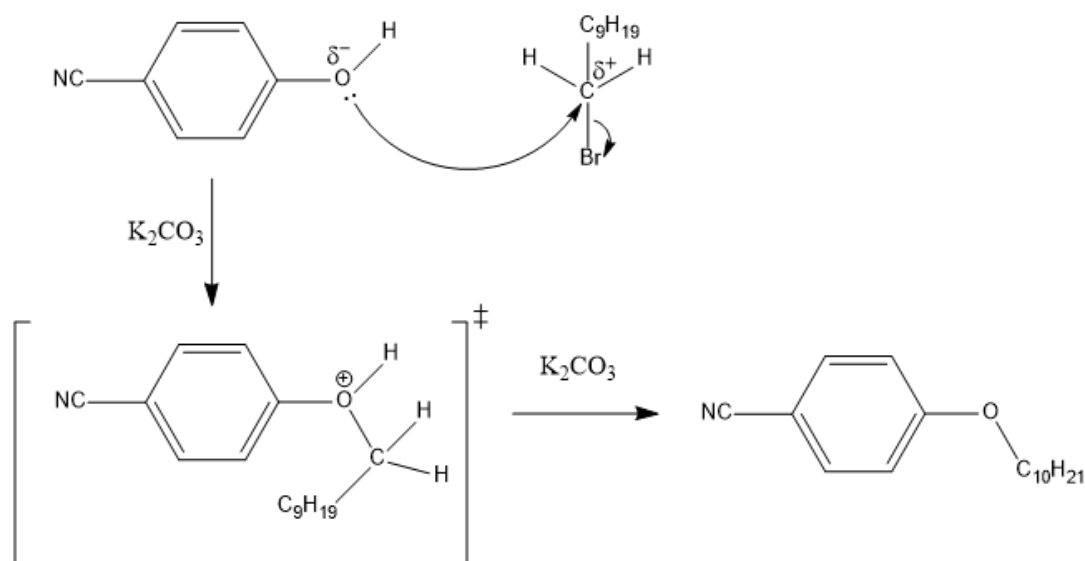
4.1.1 Síntese do 5-(4-(deciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol (tz)

A rota de síntese do composto 5-(4-(deciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol (tz) encontra-se no ESQUEMA 2.



ESQUEMA 2 - ROTA DE SÍNTESE DO 5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1H-TETRAZOL
FONTE: Adaptado de SRIVASTAVA *et al.* (2008).

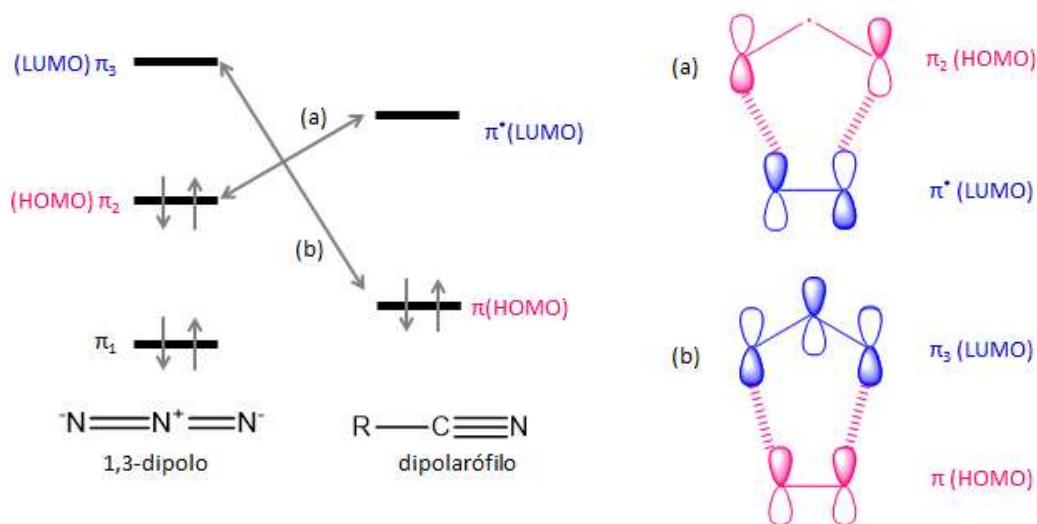
O mecanismo da primeira etapa desta rota está no ESQUEMA 3, sendo que o que ocorre é uma reação de substituição nucleofílica binuclear (S_N2), na qual o fenol ataca o carbono ligado ao bromo e a ligação entre bromo e carbono é quebrada. Como o bromo é mais eletronegativo, ele sai com um par de elétrons, gerando o intermediário. O carbonato atua na segunda etapa desta reação, que é uma reação bifásica e a desprotonação ocorre na superfície do carbonato, gerando o produto (tz).



ESQUEMA 3 - MECANISMO REFERENTE À PRIMEIRA ETAPA DA ROTA SINTÉTICA DO tz.

FONTE: Adaptado de OKUYAMA, MASKILL (2014).

A cicloadição 1,3-dipolar é a reação entre um 1,3-dipolo e um dipolarófilo para formar um anel de cinco membros. O esquema das interações HOMO-LUMO entre o 1,3-dipolo e o dipolarófilo, representando o que ocorre nesta segunda etapa da rota sintética, que origina o tz, está no ESQUEMA 4.



ESQUEMA 4 - ESQUEMA GERAL DAS INTERAÇÕES HOMO-LUMO ENTRE O 1,3-DIPOLO E O DIPOLARÓFILO

FONTE: Adaptado de OKUYAMA, MASKILL (2014).

Esta cicloadição ocorre em duas etapas, sendo que a primeira é a adição do íon azida ao dipolarófilo e a segunda é a ciclização térmica. A reação recebe este

nome porque ocorre quando o dipolo da azida está nos nitrogênios 1 e 3 (dipolo em 1 e 3). Dependendo dos grupos substituintes, pode ocorrer a interação do orbital HOMO do dipolo com o LUMO do dipolarófilo ou vice-versa, o que depende da reação e dos grupos substituintes. Como esta é uma reação de cicloadição, ela ocorre por simetria de orbitais, o que a torna uma reação pericíclica.

4.1.2 NMR-¹H do 5-(4-(deciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol

Para a confirmação da síntese das estruturas do tz, tz-SH e oxa-SH, foram obtidos espectros de NMR. Na FIGURA 28 observa-se o espectro do tz em DMSO deuterado, sendo que os dubletos em 7,99 (a) e 7,17 ppm (b) referem-se aos hidrogênios ligados ao anel aromático. O tripleto em 4,05 (c) aos hidrogênios da cadeia carbônica mais próximos ao oxigênio. O quinteto em 1,74 (d) aos hidrogênios ligados ao carbono β e em 1,25 (e) aparece o pico referente aos demais hidrogênios da cadeia, exceto os ligados ao carbono terminal, cujo tripleto aparece em 0,88 ppm (f). As integrações apresentam a proporção estequiométrica esperada de H por sinal, o que pode indicar que não há mistura na amostra.

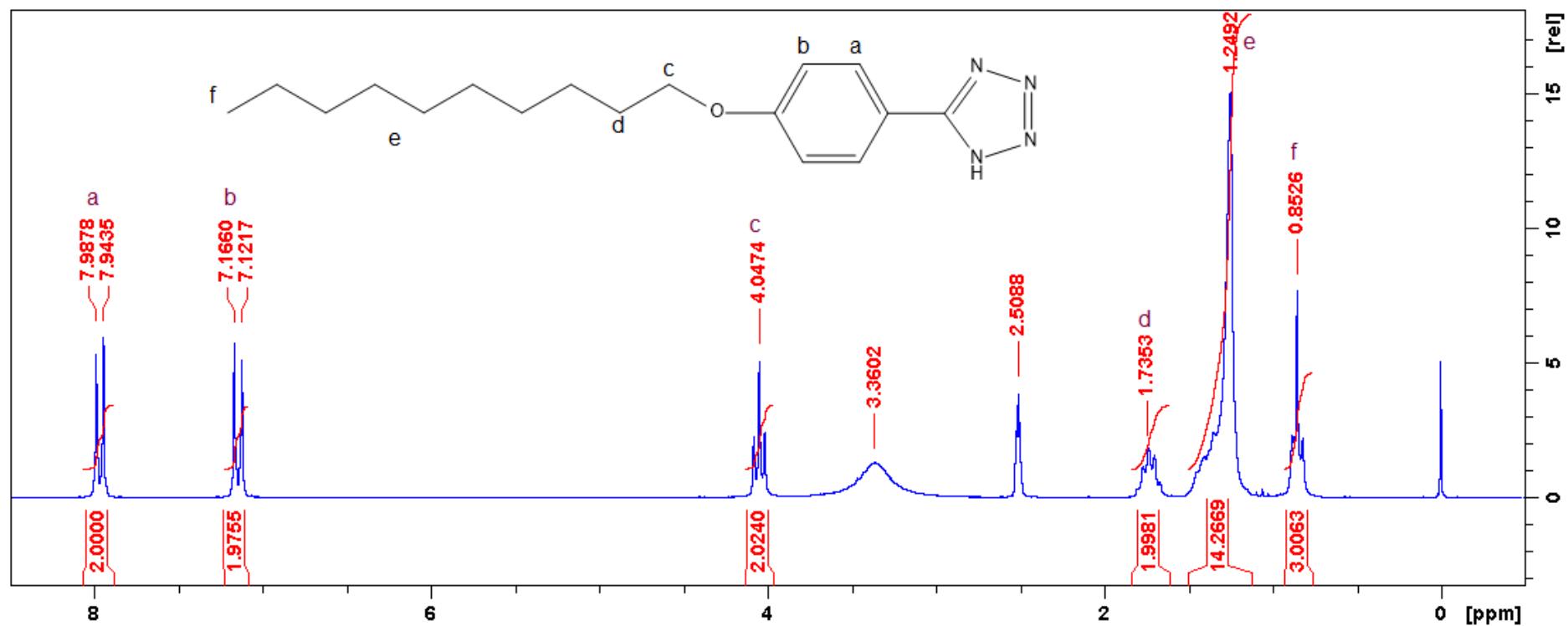
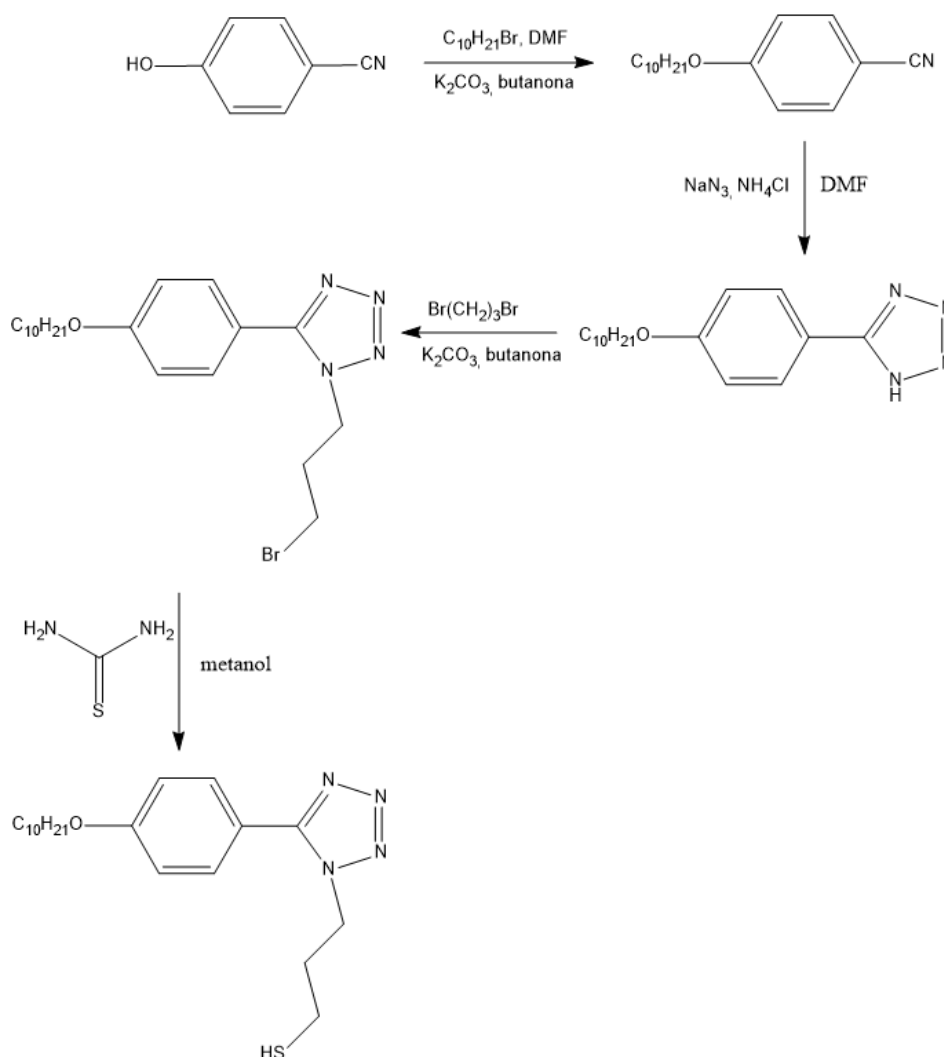


FIGURA 28 - ESPECTRO DE NMR DO **tz**.
 FONTE: A autora (2015).

4.1.3 Síntese do 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol-1-il)propano-tiol (tz-SH)

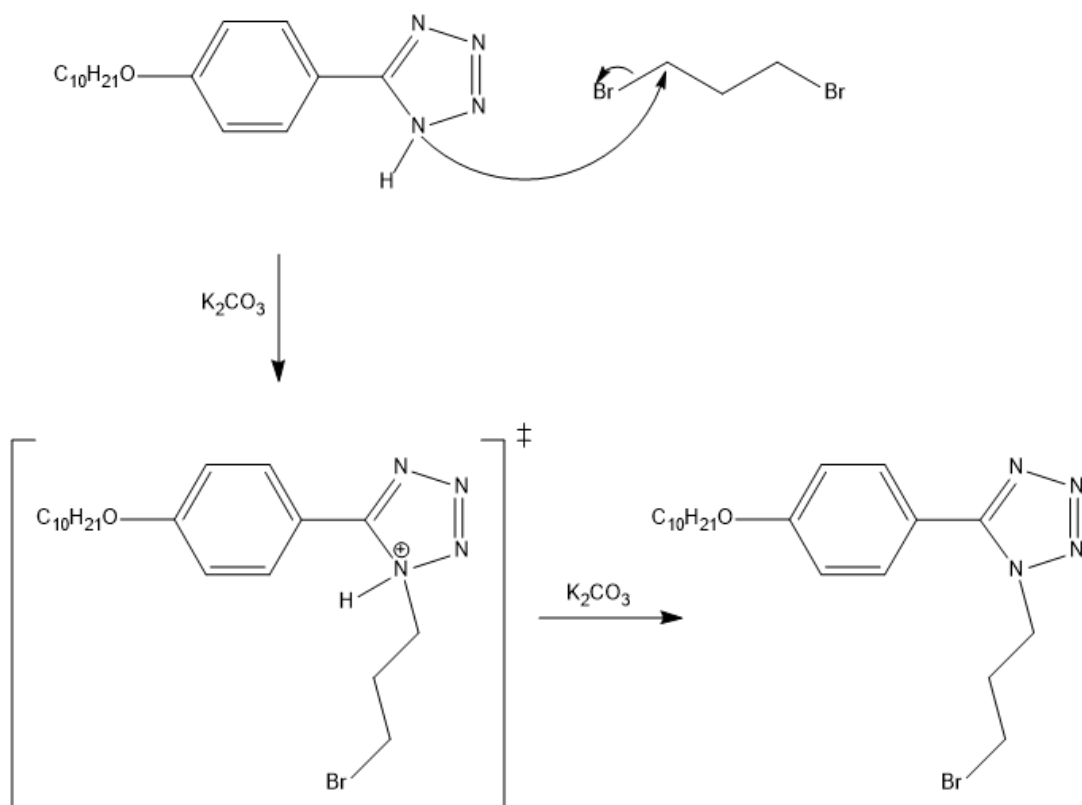
A rota sintética do composto do 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol-1-il)propano-tiol (tz-SH) está no ESQUEMA 5.



ESQUEMA 5 - ROTA SINTÉTICA DO 3-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1H-TETRAZOL-1-IL)PROPANO-TIOL

FONTE: Adaptado de SRIVASTAVA *et al.* (2008).

Após a formação do tz, foi feita uma alquilação no anel do tetrazol, formando o 1-(3-bromopropil)-5-(4-(deciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol, que também é uma reação S_N2 , ocorrendo de forma similar à primeira etapa de formação do tz, mostrada no ESQUEMA 6.



ESQUEMA 6 - MECANISMO REFERENTE À TERCEIRA ETAPA DA ROTA SINTÉTICA DO tz-SH.

FONTE: Adaptado de OKUYAMA, MASKILL (2014).

Após esta etapa, fez-se a substituição do bromo pelo grupo tiol, utilizando tioureia em metanol, obtendo como produto o tz-SH.

4.1.4 NMR- 1H do e do 1-(3-bromopropil)-5-(4-(deciloxi)fenil)-1H-tetrazol e do 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1H-tetrazol-1-il)propano-tiol

Na FIGURA 29 observa-se o espectro do tetrazol bromado, intermediário entre o tz e o tz-SH em clorofórmio deuterado. Os dubletos em 8,04 (a) e 7,01 (b) ppm referem-se aos hidrogênios ligados ao anel aromático, o tripleto em 4,82 (c) aos hidrogênios do carbono ligado ao anel do tetrazol. O tripleto em 4,01 ppm (d) é atribuído aos hidrogênios da cadeia carbônica ligados ao oxigênio, o tripleto em 3,47 (e) aos hidrogênios do carbono ligado ao bromo. O quinteto em 2,60 ppm (f) refere-se aos hidrogênios da metilena central da cadeia propano, o quinteto em 1,81 (g) aos hidrogênios ligados ao carbono β , em 1,28 (h) aparece o pico referente aos

demais hidrogênios da cadeia, exceto os ligados ao carbono terminal, cujo tripleto aparece em 0,88 ppm (i). As integrações apresentam a proporção estequiométrica esperada de H por sinal.

Na FIGURA 30 observa-se o espectro do tz-SH, sendo que os dubletos em 8,02 (a) e 7,00 ppm (b) são atribuídos aos hidrogênios ligados ao anel aromático, o tripleto em 4,76 (c) aos hidrogênios do carbono mais próximo ligado ao anel do tetrazol, o tripleto em 4,00 (d) aos hidrogênios da cadeia carbônica mais próximos ao oxigênio. O tripleto em 2,74 ppm (e) refere-se aos hidrogênios do carbono mais próximo ao tiol, o quinteto em 2,45 (f) aos hidrogênios da metilena central da cadeia propano, o quinteto em 1,80 (g) aos hidrogênios ligados ao carbono β , em 1,28 (h) aparece o sinal referente aos demais hidrogênios da cadeia, exceto os ligados ao carbono terminal, cujo tripleto aparece em 0,88 ppm (i). As integrações apresentam a proporção estequiométrica esperada de H por sinal. Não se observa mais o tripleto em 3,47 ppm, o que indica que não há mais a presença do tetrazol bromado, mas apenas a do tz-SH, com o grupo tiol.

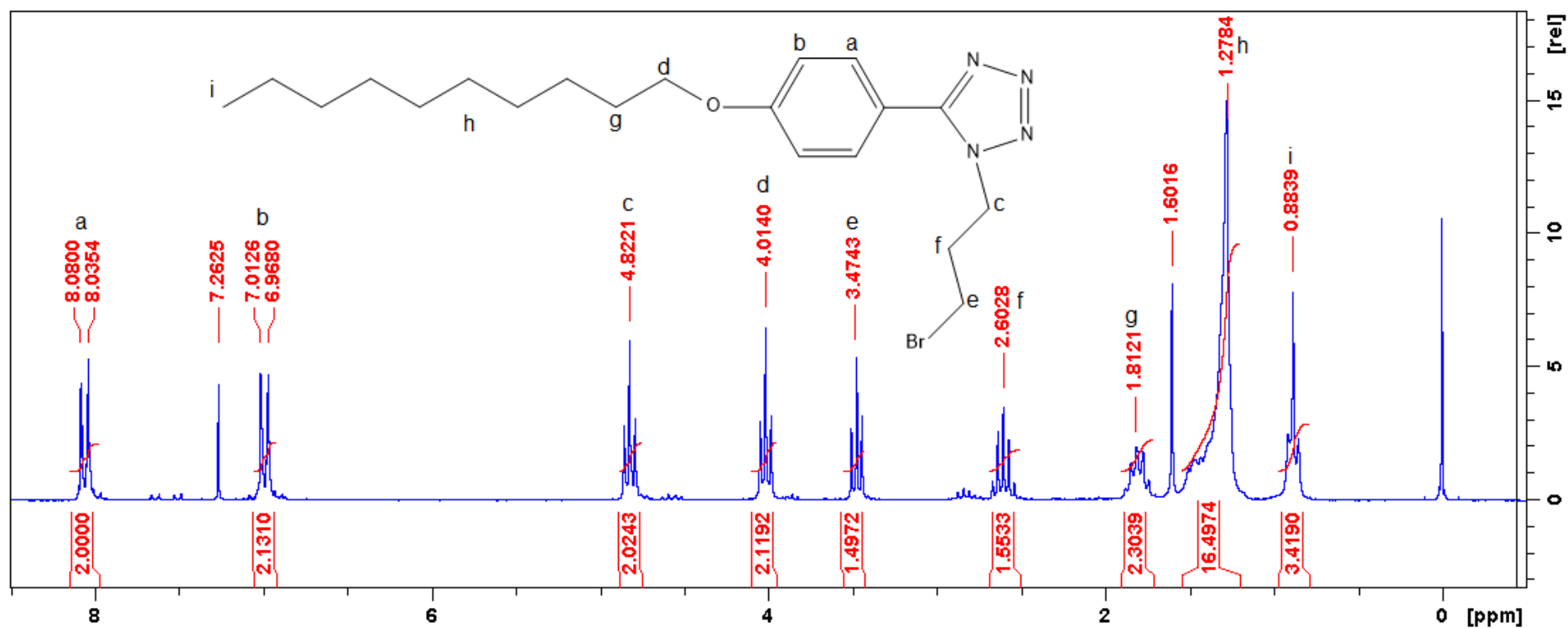


FIGURA 29 - ESPECTRO DE NMR DO TETRAZOL BROMADO
 FONTE: A autora (2015).

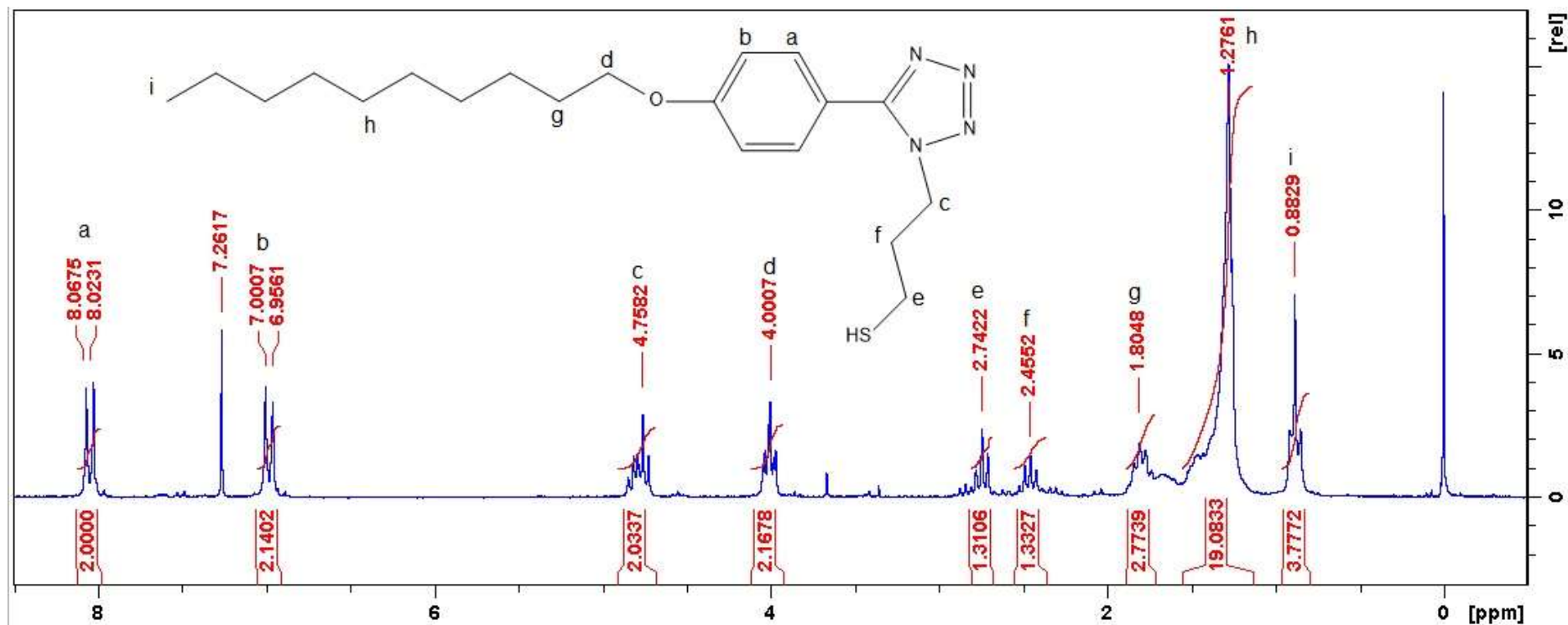
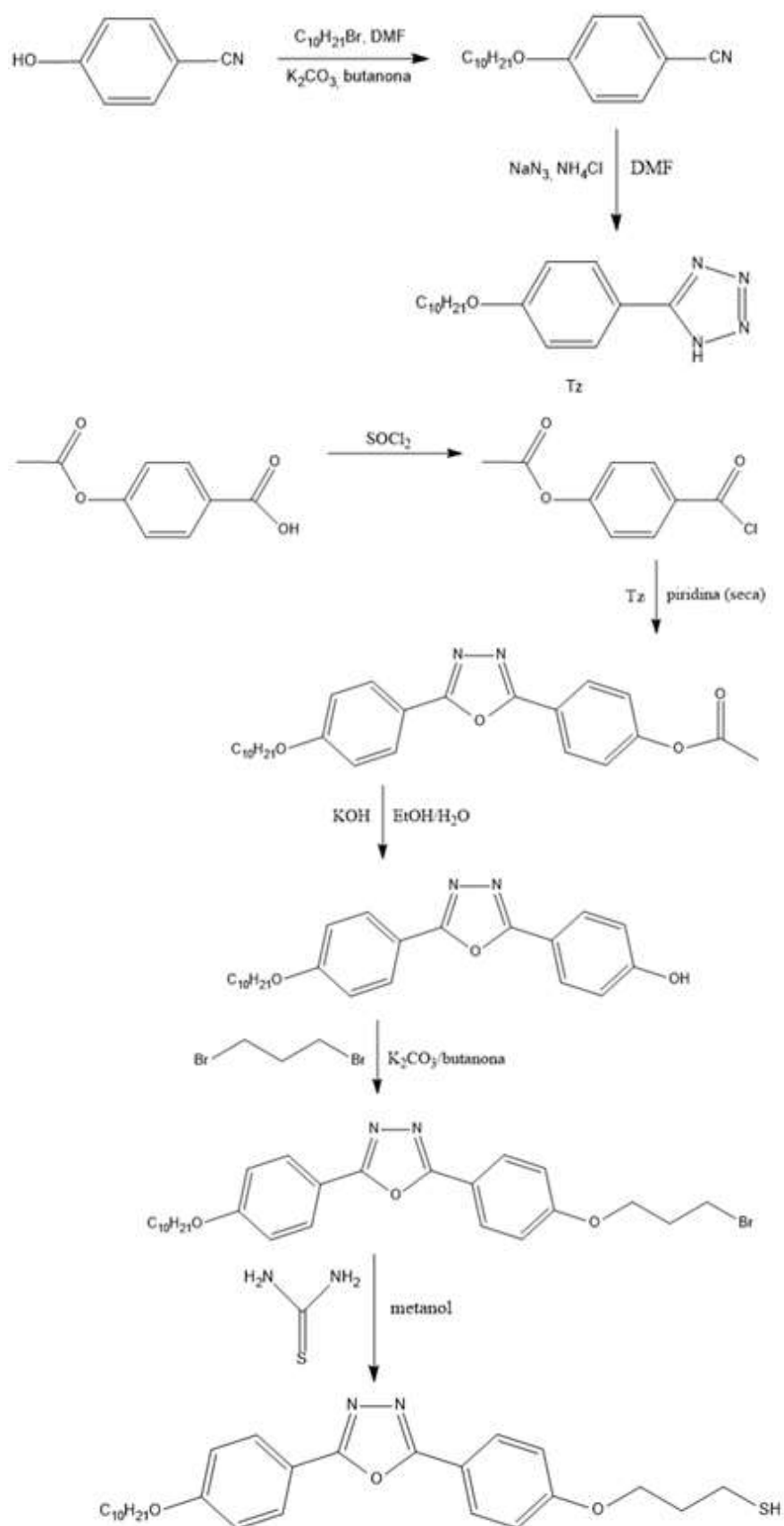


FIGURA 30 - ESPECTRO DE NMR DO tz-SH.
FONTE: A autora (2015).

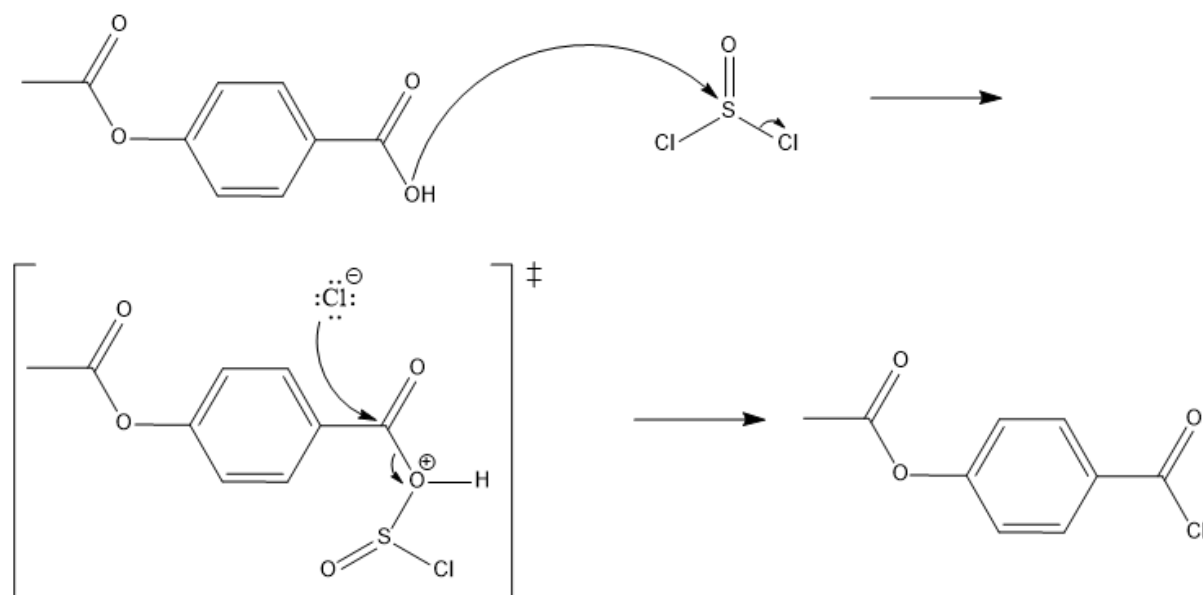
4.1.5 Síntese do 3-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadaizol-2-il)fenoxi)propano-1-tiol (oxa-SH)

A síntese do oxa-SH, cuja rota sintética está no ESQUEMA 7, foi feita em colaboração com os alunos do laboratório de Química Orgânica da UTFPR.



ESQUEMA 7 - ROTA SINTÉTICA DO 3-(4-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)FENOXI)PROPANO-1-TIOL
 FONTE: Adaptado de WESTPHAL (2013).

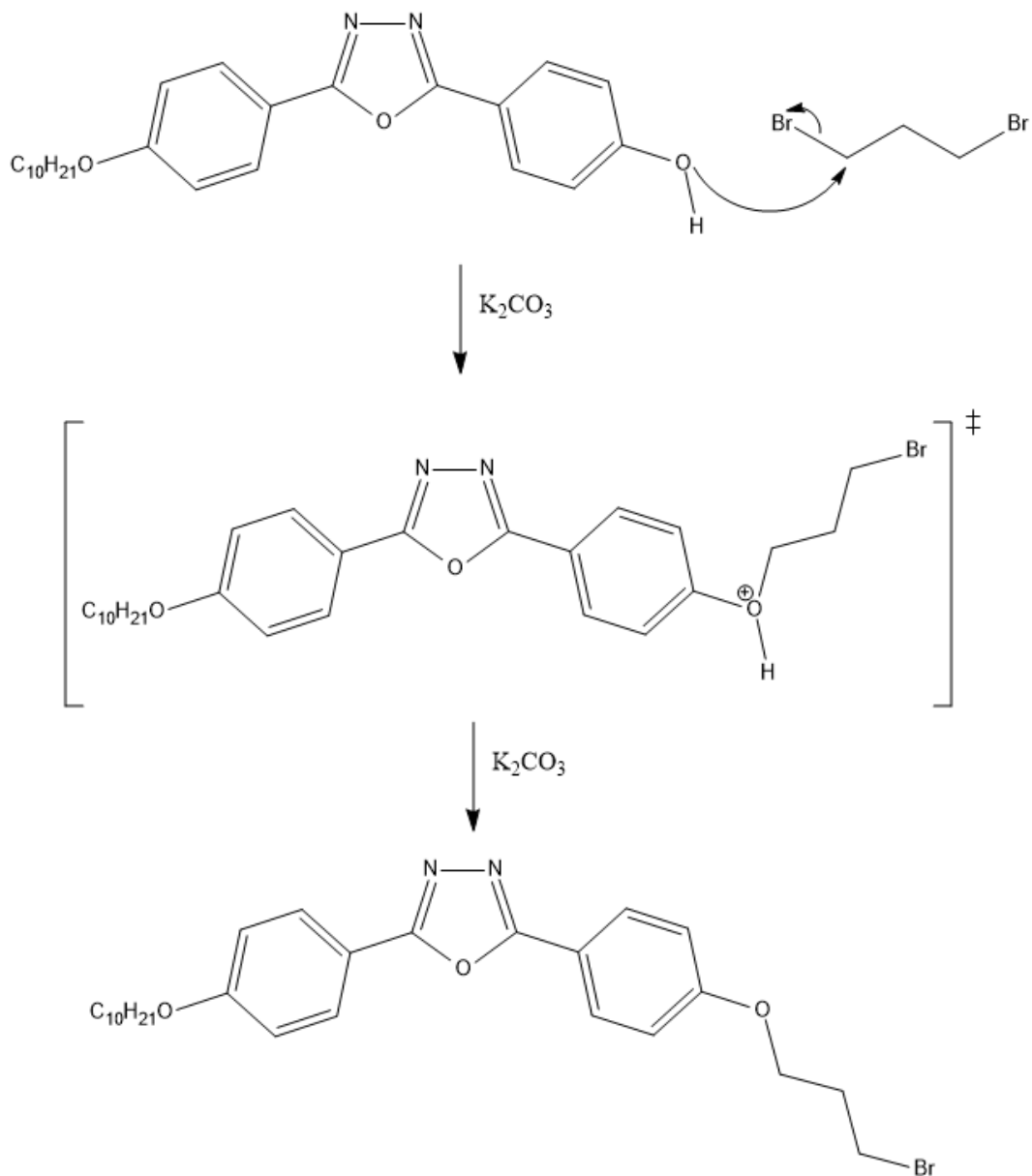
O mecanismo da primeira etapa da segunda parte da rota sintética encontra-se no ESQUEMA 8.



ESQUEMA 8 - ROTA SINTÉTICA DA FORMAÇÃO DO 4-(CLOROCARBONIL)FENIL ACETATO.

FONTE: Adaptado de WESTPHAL (2013); OKUYAMA, MASKILL (2014).

A formação do anel do oxadiazol ocorre de forma semelhante à formação do anel tetrazol cujo esquema demonstrativo encontra-se representado no ESQUEMA 4. Na terceira etapa da segunda parte ocorre uma reação de hidrólise e, na etapa seguinte, uma alquilação, cujo mecanismo encontra-se no ESQUEMA 9.



ESQUEMA 9 - ALQUILAÇÃO DO OXADIAZOL.

FONTE: Adaptado de WESTPHAL (2013); OKUYAMA, MASKILL (2014).

A última etapa consiste da substituição do bromo pelo grupo tiol, formando o 3-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenoxi)propano-1-tiol (oxa-SH).

4.1.6 NMR-¹H do 3-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenoxi)propano-1-tiol

Na FIGURA 31 observa-se o espectro do oxa-SH. Os duplos dubletos em 8,01 (a) e 6,99 ppm (b) são atribuídos aos hidrogênios dos anéis aromáticos e os duplos tripletos em 4,13 e 4,01 (c) referem-se aos hidrogênios dos carbonos α aos oxigênios. O tripleto em 2,91 ppm (d) refere-se aos hidrogênios do carbono α ao grupo tiol, o quinteto em 2,23 (e) aos hidrogênios da metilena central da cadeia propano e o quinteto em 1,81 (f) aos hidrogênios do carbono β ao oxigênio. Em 1,28 ppm (g) aparece o sinal relacionado aos demais hidrogênios da cadeia, exceto os do carbono terminal, cujo tripleto aparece em 0,88 ppm (h). As integrações apresentam a proporção estequiométrica esperada de H por sinal.

A partir dos resultados apresentados, pode-se dizer que as moléculas apresentaram os sinais esperados, demonstrando que os produtos formados foram o 5-(4-(deciloxi)fenil)-2*H*-tetrazol (tz), o 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1*H*-tetrazol-1-il)propano-1-tiol (tz-SH) e o 3-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenoxi)propano-1-tiol (oxa-SH).

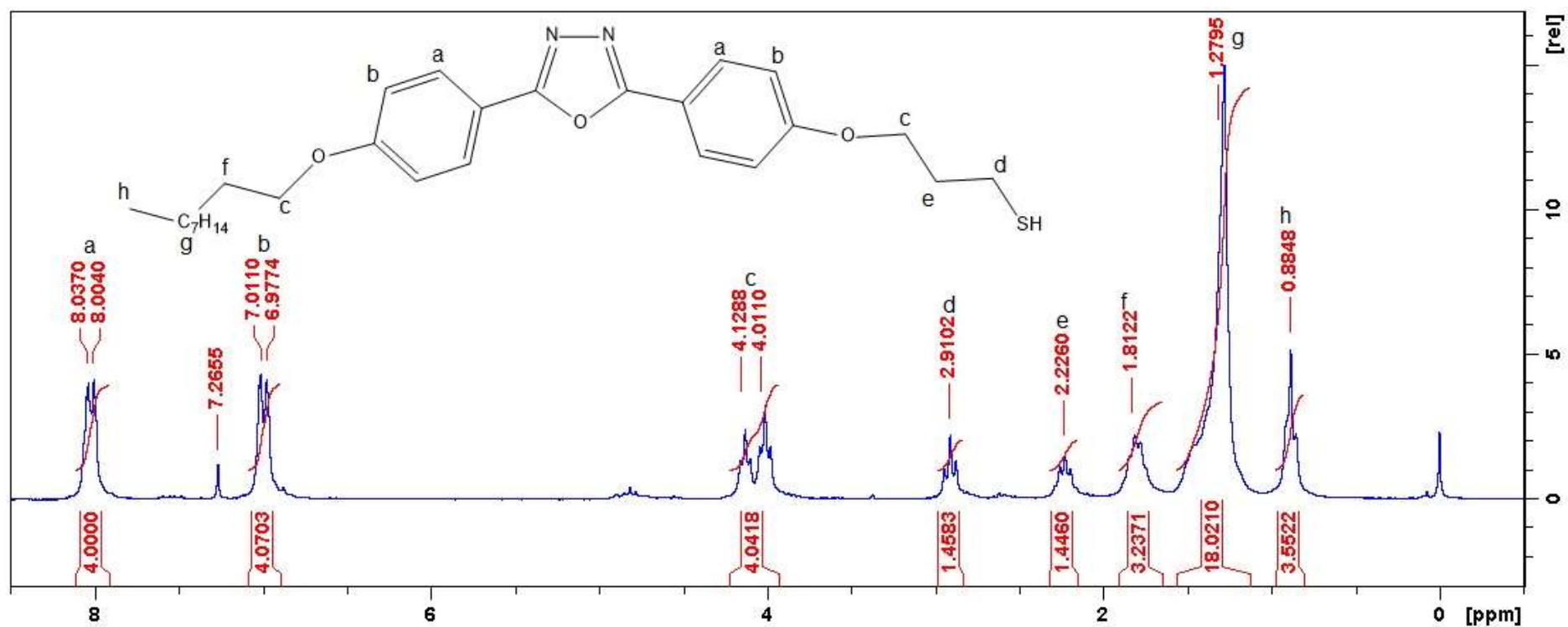


FIGURA 31 - ESPECTRO DE NMR DO oxa-SH
 FONTE: A autora (2015).

4.2 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS

O sucesso da rota proposta para a obtenção das amostras contendo AuNPs depositadas em sílica foi notada instantes após mergulhar as lamínulas na solução de NaBH_4 , onde todas as amostras adquiriram uma coloração rosada, característica das NPs de ouro obtidas por esta rota, feita com base em modificações dos trabalhos de Oldenburg e colaboradores (1998), Leff, Brandt e Heath (1996), Duff e Baiker (1993), Hussain e colaboradores (2005) e Acres e colaboradores (2012). A FIGURA 32 mostra os filmes de AuNPs com e sem os compostos orgânicos depositados. A FIGURA 33 mostra as lamínulas expostas à uma radiação UV, confirmando a emissão do tz, tz-SH e oxa-SH sobre os filmes de AuNPs. A luminescência do tz e tz-SH não era significativa antes de estarem depositados sobre as AuNPs, assim como os filmes de AuNPs não apresentaram luminescência sem a presença dos compostos orgânicos, confirmando que houve intensificação da luminescência das moléculas, após estarem depositadas sobre os filmes por imersão. Os resultados das caracterizações das moléculas orgânicas luminescentes e dos filmes com e sem estas depositadas serão mostrados a seguir.

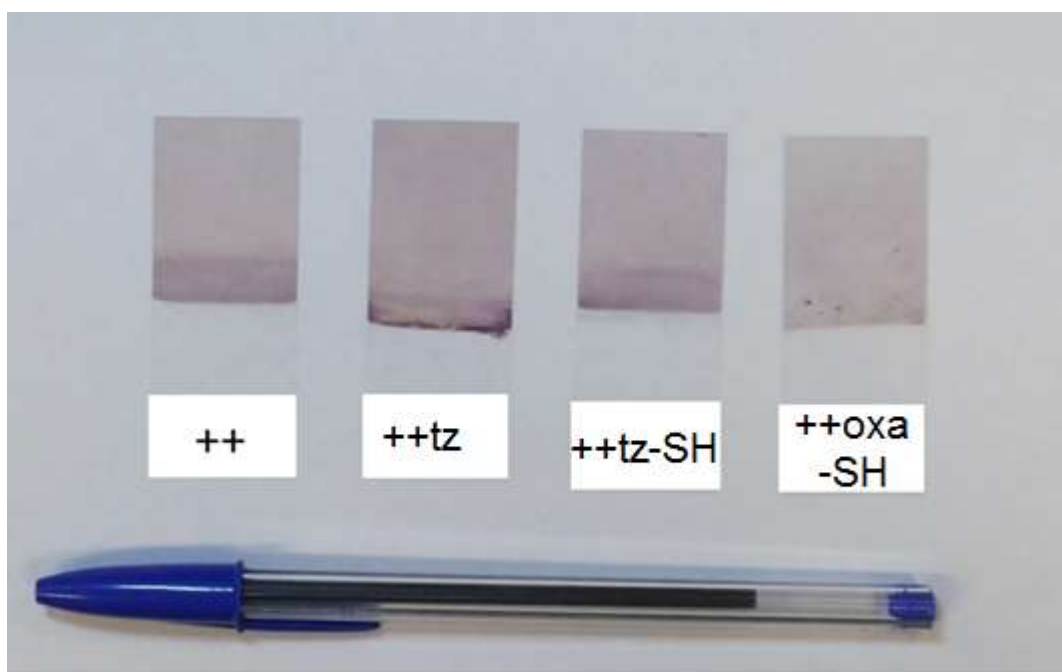


FIGURA 32 - FOTO DAS LAMÍNULAS APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaBH_4 .
FONTE: A autora (2015).

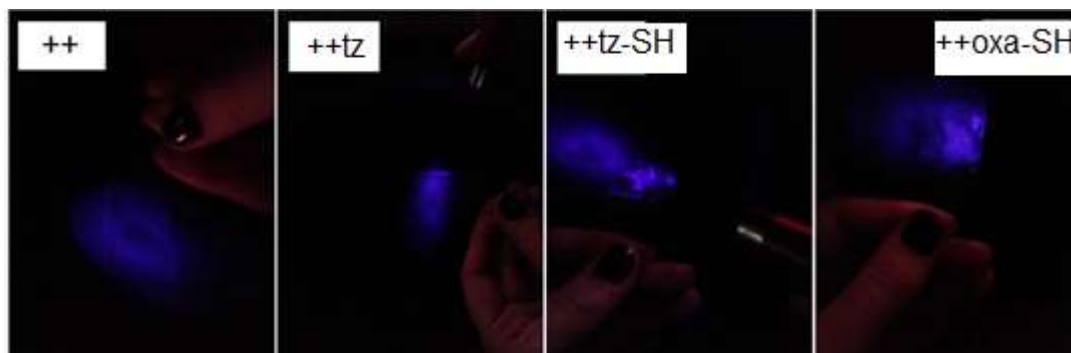


FIGURA 33 - FOTO DAS LAMÍNULAS EXPOSTAS À RADIAÇÃO UV, APÓS IMERSÃO EM SOLUÇÃO DE NaBH_4
 FONTE: A autora (2015).

Na próxima seção serão discutidos os resultados obtidos com as diferentes técnicas de caracterização utilizadas, resultados estes que foram agrupados por técnica, para uma melhor compreensão, explicitando os dados necessários para a descrição adequada dos materiais estudados.

4.2.1 Difração de raios X

Como descrito na introdução deste trabalho, a técnica de XRD foi utilizada para verificar a formação de ouro metálico nanoparticulado, bem como a possível organização dos grupos orgânicos luminescentes.

Em estudo previamente realizado no grupo GQNano, observou-se que numa amostra teste, com concentração de APTES equivalente a $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e de ouro a $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ (mais diluída que a utilizada neste trabalho) as AuNPs foram muito pequenas e ficaram afastadas umas das outras, o que dificultou a formação do filme, que ficou incolor. A rota sintética foi a mesma para preparar este filme, alterando-se apenas a concentração da solução de ouro de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ para $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. O difratograma de raios X não mostrou nenhum pico do ouro para esta amostra, uma vez que a concentração de AuNPs foi muito baixa para que o aparelho de XRD detectasse a presença do ouro.

O GRÁFICO 1 abaixo mostra o difratograma obtido para a amostra ++. Para todos os difratogramas foram corrigidas as linhas base e feitos tratamentos de alisamento destes, bem como o ajustamento por função Lorentziana, de forma a

obter os picos referentes às faces (111) e (200) e a largura a meia altura do primeiro pico com maior acuidade para efeito de comparação.

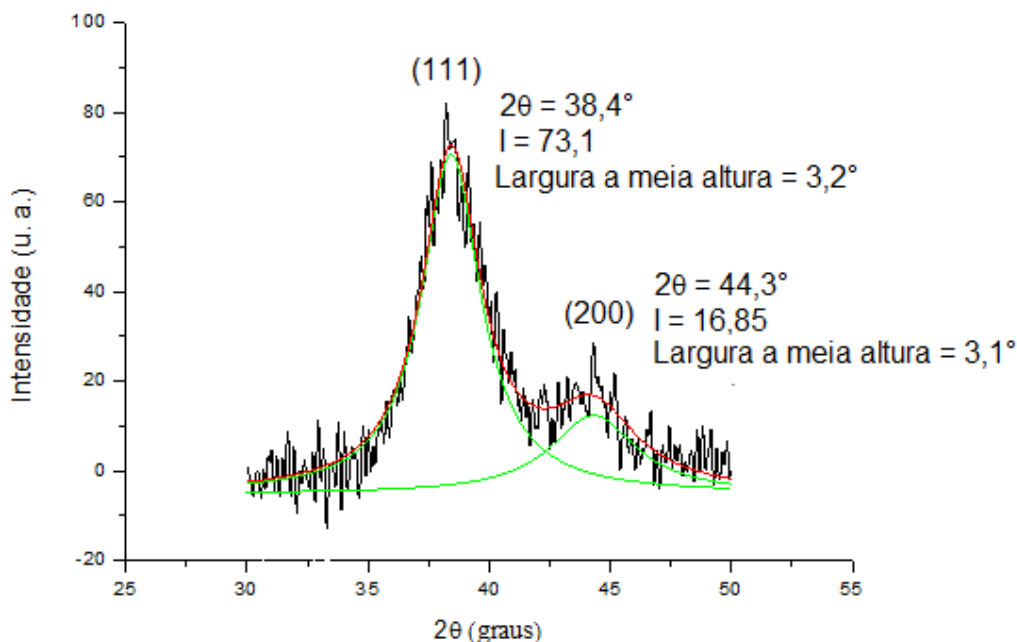


GRÁFICO 1 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA ++.
FONTE: A autora (2015).

Com o acessório de ângulo rasante foi possível verificar a presença do pico centrado em 38° e do pico em 44° em todas as amostras, o que, segundo Montiel-González e colaboradores (2011), está relacionado à estrutura cristalina cúbica de face centrada do ouro, como esperado, confirmando também que a deposição do tz, tz-SH e oxa-SH não afetou a cristalinidade das NPs de ouro. Considerando estes resultados, observou-se que o pico em 38,4° da amostra ++ apresentou largura a meia altura de $2\theta \approx 3,2^\circ$ ($\beta = 0,0278$ rad), e este pico é característico de nanoestruturas de ouro de acordo com Dhumale e colaboradores (2011), Montiel-González e colaboradores (2011) e Xu e colaboradores (2012).

Aplicando a Equação de Scherrer (SCHERRER; GÖTTINGEN, 1918) (EQUAÇÃO 3), encontram-se valores aproximados do tamanho do cristalito presente na amostra, uma vez que sabe-se a largura a meia altura do pico. O fator de Scherrer usado usualmente é 0,9, o comprimento de onda da radiação incidente foi de $\lambda = 1,5418 \text{ \AA} = 0,15418 \text{ nm}$ e o pico teve seu máximo em $2\theta \approx 38,4^\circ$, portanto $\theta = 19,2^\circ = 0,334$ rad (MACHADO, 2011). De acordo com a equação de Scherrer, a

largura do pico aumenta conforme o tamanho do cristalito diminui; como a largura deste pico é grande, espera-se que o cristalito seja pequeno.

Substituindo estes valores na EQUAÇÃO 3, tem-se:

$$t = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

$$t = \frac{0,9 \cdot 0,15418}{0,0278 \cdot \cos 0,334} = 4,99 \text{ nm}$$

O tamanho médio do cristalito nesta amostra, visto por XRD é, portanto, de aproximadamente 5,0 nm.

A TABELA 3 mostra os 4 picos característicos da estrutura cúbica de face centrada do ouro, ilustrada na FIGURA 34, relativos aos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311), ilustrados na FIGURA 35, bem como as distâncias interplanares calculadas pela lei de Bragg.

TABELA 3 - PLANOS CRISTALINOS CARACTERÍSTICOS DE ESTRUTURA CFC E DISTÂNCIAS INTERPLANARES CALCULADAS PARA A AMOSTRA ++

Plano cristalino	2 θ literatura	2 θ neste trabalho	d neste trabalho (Å)
(111)	38,0	38,4	2,34
(200)	44,1	44,3	2,04
(220)	64,3	-	-
(311)	77,3	-	-

FONTE: Adaptado de BYKKAM *et al.* (2015); Joint Committee on Power Diffraction Standard (JCPDS), File No. 04-0784.

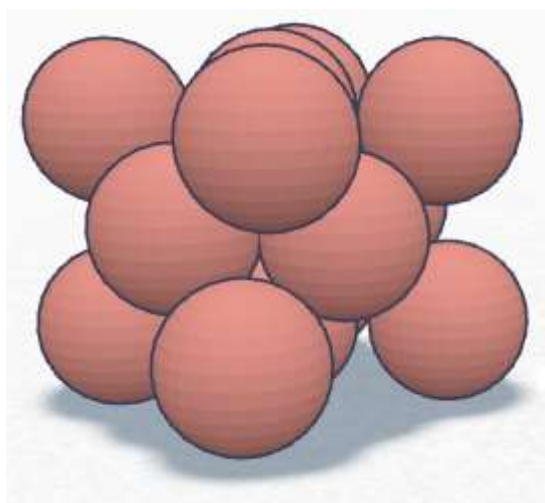


FIGURA 34 - REPRESENTAÇÃO EM ESFERAS DE UMA ESTRUTURA CFC
FONTE: Adaptado de CALLISTER, RETHWISH (2012).

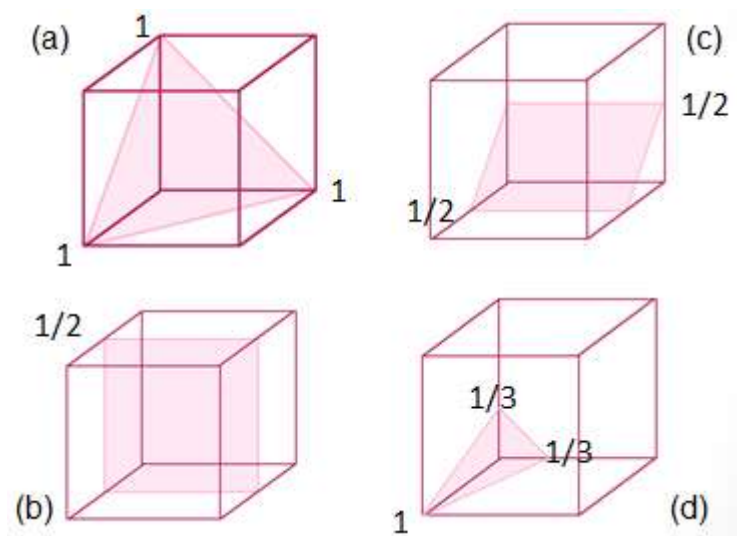


FIGURA 35 - PLANOS CRISTALINOS DA ESTRUTURA CFC DO OURO: (a) (111), (b) (200), (c) (220) E (d) (311).

Fonte: Adaptado de CALLISTER; RETHWISH (2012).

Não é possível verificar a presença de todos os picos nos difratogramas, uma vez que as amostras foram caracterizadas com auxílio de acessório para filmes finos, o que demanda maior tempo de análise por amostra, tornando inviável a verificação do difratograma completo. Observa-se, no entanto, a presença dos picos em, aproximadamente 38° e em 44° em todas as amostras.

Os gráficos abaixo mostram os difratogramas de raios X obtidos para as amostras ++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH.

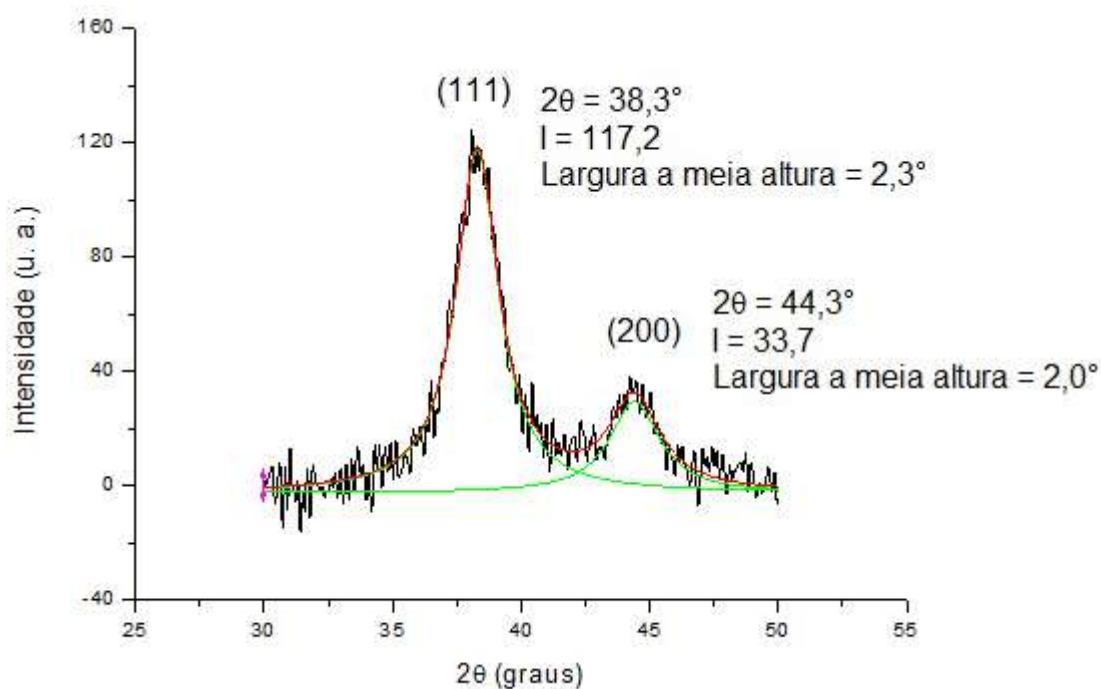


GRÁFICO 2 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA ++tz.
FONTE: A autora (2015).

A amostra ++tz apresentou pico de máxima intensidade em $2\theta = 38,3^\circ$, porém a largura a meia altura foi calculada em $2\theta = 2,3^\circ$. Convertendo estes valores em radianos e substituindo-os na EQUAÇÃO 3 tem-se que o cristalito da amostra ++tz tem tamanho médio de aproximadamente 7,0 nm.

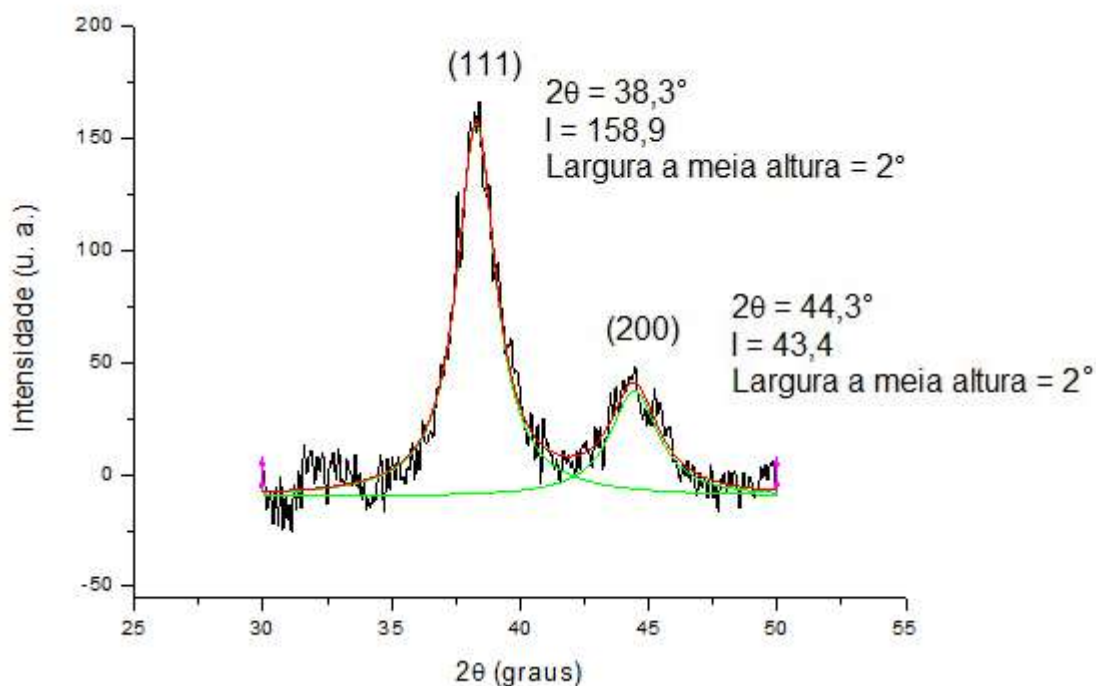


GRÁFICO 3 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA ++tz-SH.
 FONTE: A autora (2015).

Na amostra ++tz-SH o pico de máxima intensidade também foi em $2\theta = 38,3^\circ$, porém a largura a meia altura foi de $2\theta = 2,0^\circ$. Convertendo estes valores em radianos e substituindo-os na EQUAÇÃO 3, tem-se que o cristalito da amostra ++tz-SH tem tamanho médio de 8,0 nm.

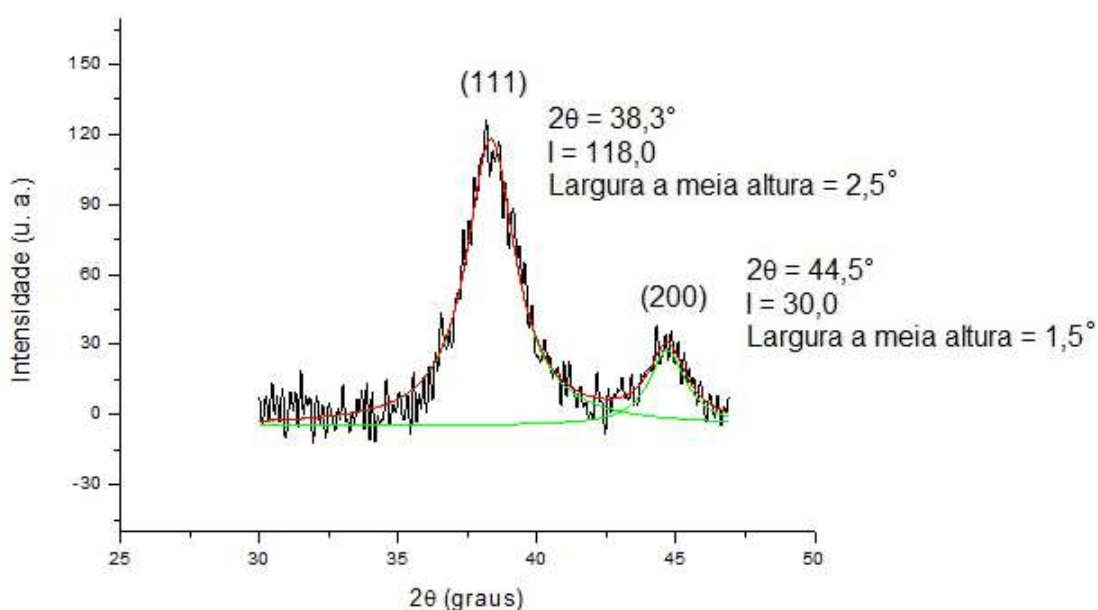


GRÁFICO 4 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS X DA AMOSTRA ++oxa-SH
 FONTE: A autora (2015).

Na amostra ++oxa-SH o pico de máxima intensidade também foi observado em $2\theta = 38,3^\circ$, porém a largura a meia altura foi de $2\theta = 2,5^\circ$. Transformando estes valores em radianos e substituindo-os na EQUAÇÃO 3, tem-se que o cristalito da amostra ++oxa-SH tem tamanho médio de aproximadamente 6,4 nm.

Vale lembrar que um cristalito nem sempre corresponde ao tamanho de uma nanopartícula, pois uma nanopartícula pode ser composta por um cristalito (monocristalina) (FIGURA 36 a) ou por vários (policristalina) (FIGURA 36 b). NPs esféricas de ouro são mais comumente encontradas na forma de monocristais, de forma que os tamanhos encontrados para os cristalitos podem ser próximos aos tamanhos reais das AuNPs, o que será verificado com auxílio das demais técnicas utilizadas.

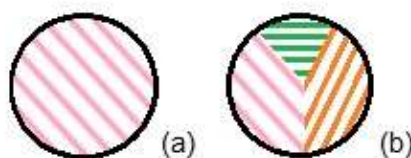


FIGURA 36 - MONOCRISTAL (a) E POLICRISTAL (b).
FONTE: A autora (2015).

Como a aproximação de tamanho de cristalitos, pela equação de Scherrer, para nanopartículas menores de 10 nm é grosseira, com erros maiores de 100%, pode-se dizer que a diferença entre os tamanhos de cristalitos calculados (5, 7, 8 e 6,4 nm para as amostras ++, ++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH, respectivamente) não é significativa. A distribuição de tamanho das AuNPs foi obtida com maior precisão através das imagens de TEM. Com estes resultados, conclui-se portanto que a presença dos grupos orgânicos não alterou a cristalinidade das AuNPs.

4.2.2 Microscopia de força atômica

Todos os trabalhos relacionados com nanomateriais dependem de técnicas de microscopia para sua caracterização extensiva e, em função das características das amostras aqui sintetizadas, uma das informações importantes é a homogeneidade do filme frente ao tamanho médio e a distribuição das NPs no substrato, sendo assim, foram feitas imagens com a AFM, apresentadas a seguir.

A FIGURA 37 mostra uma imagem 10x10 μm da lamínula bruta e a FIGURA 38 uma imagem projetada em 3D da FIGURA 37. A FIGURA 39 mostra a lamínula funcionalizada com APTES e a FIGURA 40 uma imagem projetada em 3D da Figura 50.

Ao lado de cada figura observa-se uma escala referente ao tamanho dos picos de APTES ou de NPs em cada filme. Esta escala baseia-se em cores, sendo que o branco é onde há o ponto mais alto (especificado logo acima da escala) e o preto é zero. A partir desta escala foi possível projetar as imagens em 3D.

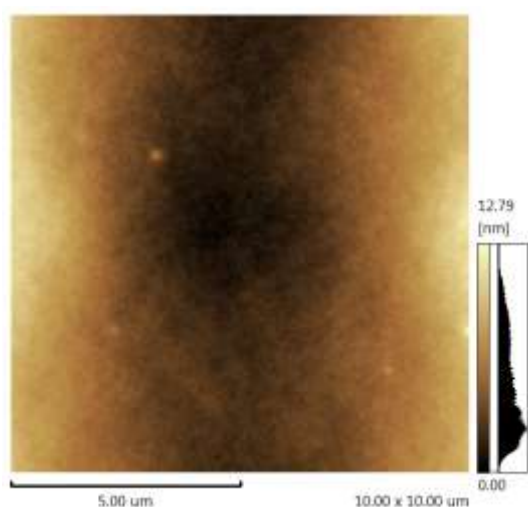


FIGURA 37 - IMAGEM DA AFM DE 10x10 μm DA LAMÍNULA BRUTA.
FONTE: A autora (2015).

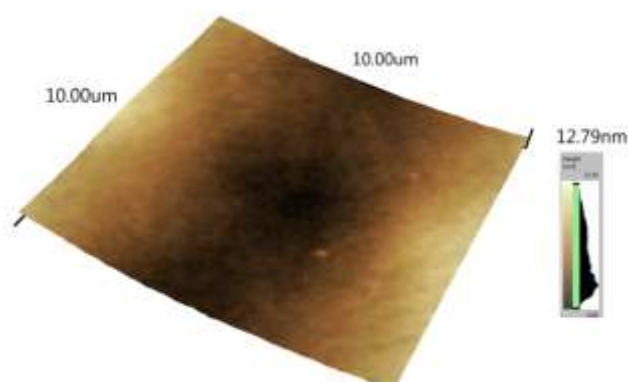


FIGURA 38 - PROJEÇÃO EM 3D DA IMAGEM DA AFM DA LAMÍNULA BRUTA.
FONTE: A autora (2015).

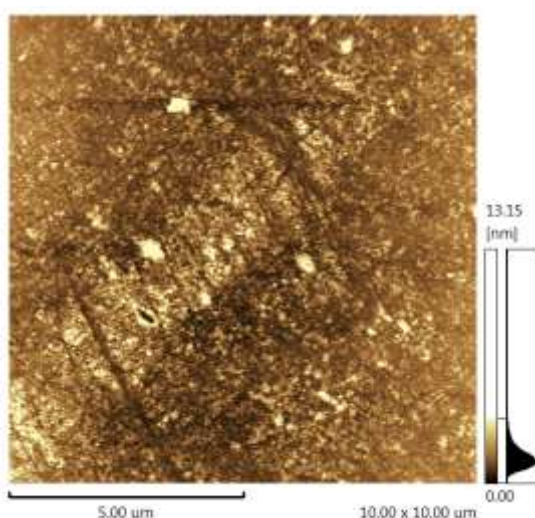


FIGURA 39 - IMAGEM DA AFM DE 10x10 μm DA LAMÍNULA FUNCIONALIZADA.
FONTE: A autora (2015).

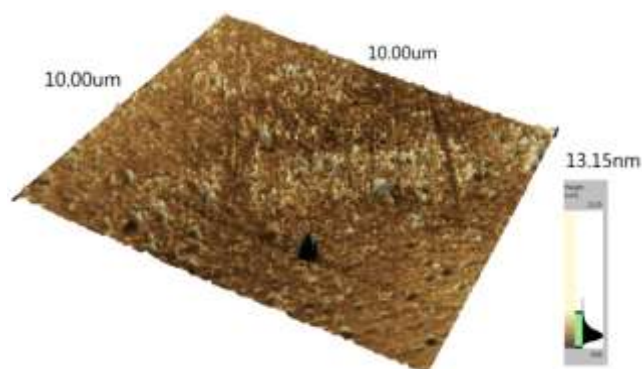


FIGURA 40 - PROJEÇÃO EM 3D DA IMAGEM DA AFM DA LAMÍNULA FUNCIONALIZADA.
FONTE: A autora (2015).

Observa-se claramente a diferença entre as duas imagens, podendo-se afirmar, portanto, que a o APTES modificou a superfície do substrato. De acordo com a escala fornecida, o tamanho dos picos de APTES varia de aproximadamente 1 a 13 nm, sendo que a maioria situa-se no terço de tamanhos menores.

Para representar os resultados obtidos com a amostra ++, foram feitas imagens em áreas 10x10, 2x2 e 0,5x0,5 μm , colocadas de tal forma que é possível ver as áreas exatas onde foi feita a varredura.

A FIGURA 41 mostra o resultado da AFM para a lamínula ++.

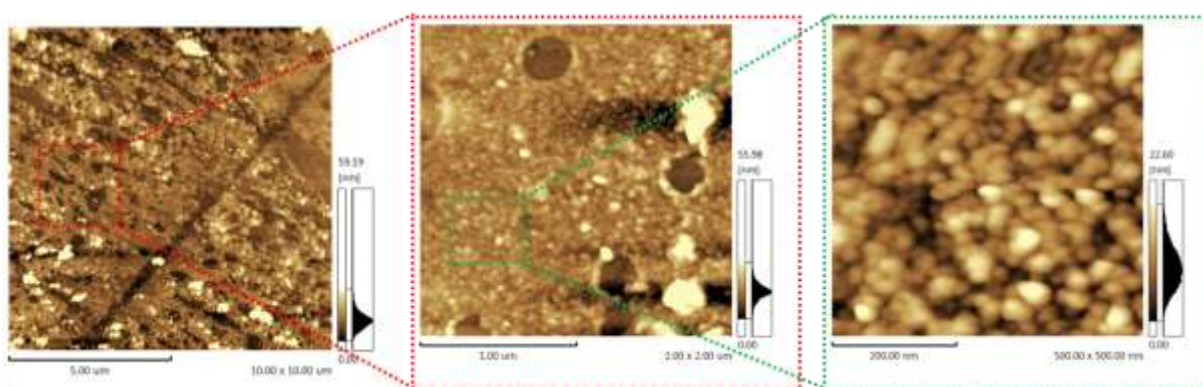


FIGURA 41 - IMAGENS DA AFM DO FILME DE AuNPs DA AMOSTRA ++.
FONTE: A autora (2015).

Com a FIGURA 41 foi possível verificar a homogeneidade do filme, apresentando picos mais altos, que são as aglomerações de NPs, e picos menores, que são as NPs não aglomeradas, ou aglomeradas em menor quantidade. A altura dos picos na imagem de 0,5x0,5 μm varia de aproximadamente zero até aproximadamente 20 nm, sendo que a maioria dos picos fica abaixo de 10 nm, dando indícios de monocamadas de NPs. Nas demais imagens, de 10x10 e 2x2 μm , esta distribuição se mantém, no entanto elas apresentam picos maiores, que chegam a 59 e 56 nm, respectivamente. Devido a esta grande distribuição de tamanhos, não foi feita a imagem em 3D desta lamínula.

Com estes resultados, pode-se confirmar a homogeneidade do filme que, apesar de conter aglomerações de AuNPs, possui uma monocamada de AuNPs de cerca de 10 nm. As heterogeneidades observadas no filme não inviabilizam seu uso em sensores pois, se for obtido um filme contínuo, será obtida também a absorção ótica necessária (*plasmon* localizado) para interagir com o sinal do sensor.

Não foram feitas leituras em AFM das demais amostras (++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH) porque não há resolução para verificar a modificação dos filmes com os compostos orgânicos.

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura com espectroscopia de energia dispersiva de raios X

Para fazer a leitura das amostras em SEM-EDS, como elas não são condutoras, foi necessário metalizá-las com Cr, porém apenas uma foi metalizada (amostra ++). Para as outras três amostras (++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH), foram feitos apenas os espectros de EDS para verificar a distribuição elementar. Como as AuNPs são muito pequenas, da ordem de 5 nm, como foi observado por TEM, a metalização encobriu a amostra de tal forma que não foi possível ver o filme, apenas as aglomerações de AuNPs. Fez-se também imagem e espectro EDS da lamínula pura, sem o filme de AuNPs, mostrados na FIGURA 42 e no espectro da FIGURA 43, respectivamente.

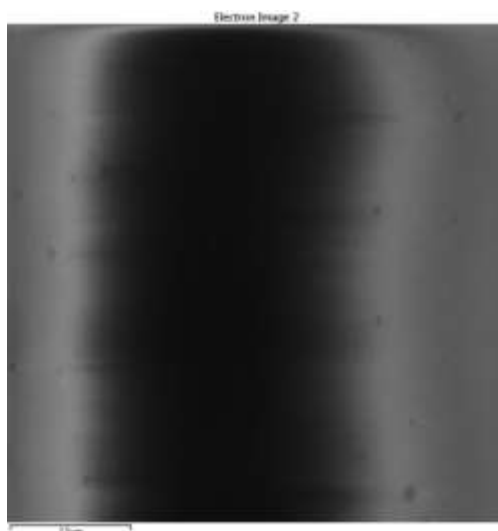


FIGURA 42 - IMAGEM DE SEM DA LAMÍNULA PURA
FONTE: A autora (2015).

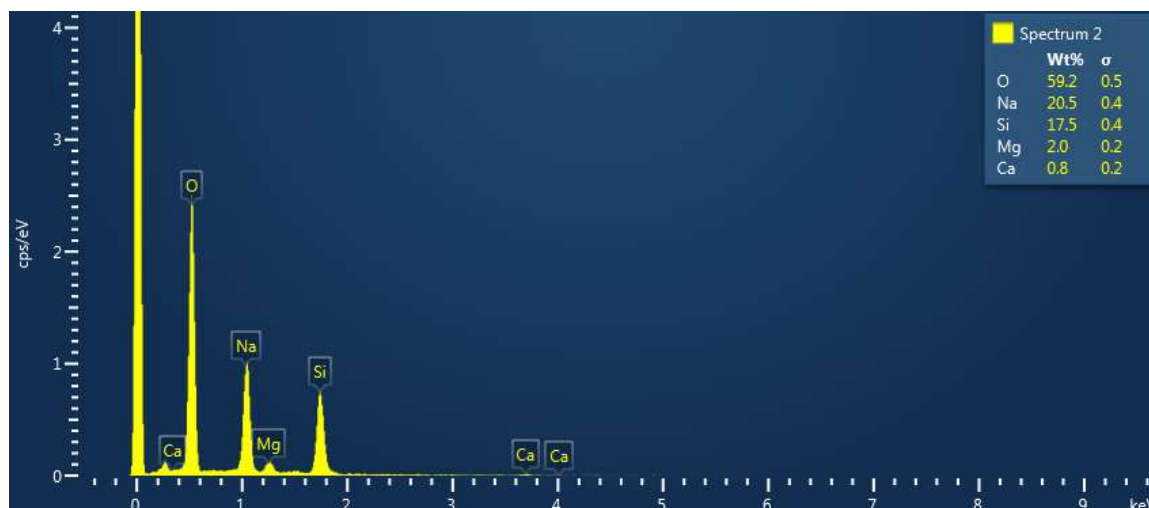


FIGURA 43 - ESPECTRO DE EDS DA LAMÍNULA PURA
FONTE: A autora (2015).

Não é observada a presença de ouro, carbono ou nitrogênio nesta amostra, verificando-se apenas a presença dos componentes principais da lamínula de sílica.

A FIGURA 44 mostra imagens da amostra ++, sendo que o espectro EDS foi obtido na área do quadrado vermelho, onde vemos aglomerados de partículas com distribuição homogênea pela área observada. No espectro da FIGURA 45 apareceram os picos referentes ao Au, C e N, devido à presença não somente das NPs, mas também do APTES utilizado para a funcionalização da superfície em todas as amostras. É possível observar grandes aglomerações de AuNPs e também o Cr utilizado para a metalização, que está encobrindo o filme.

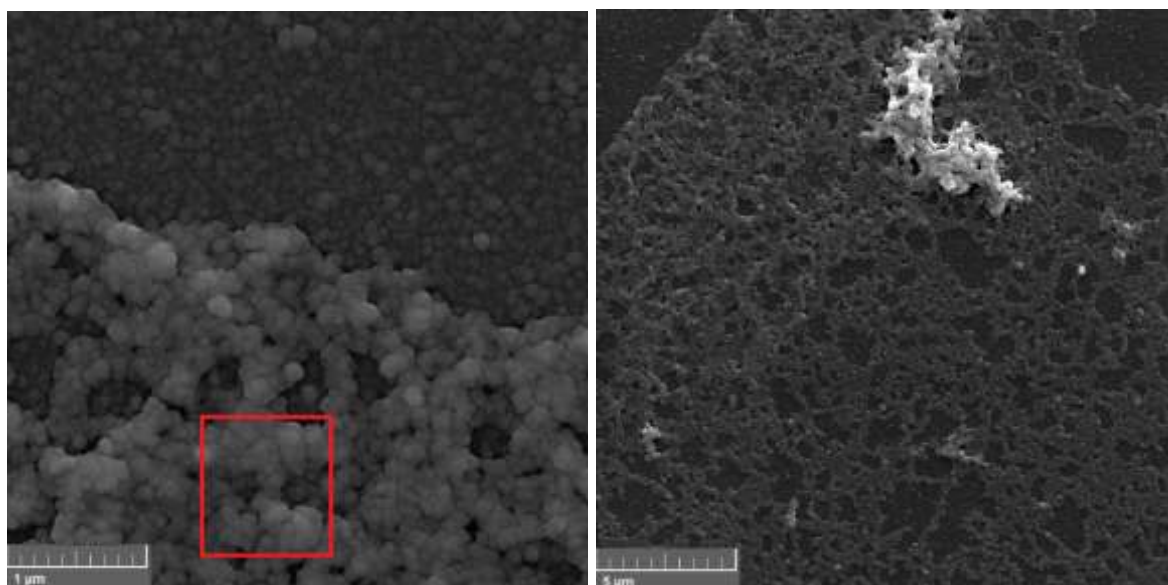


FIGURA 44 - IMAGENS DE SEM DA AMOSTRA ++.
FONTE: A autora (2015).

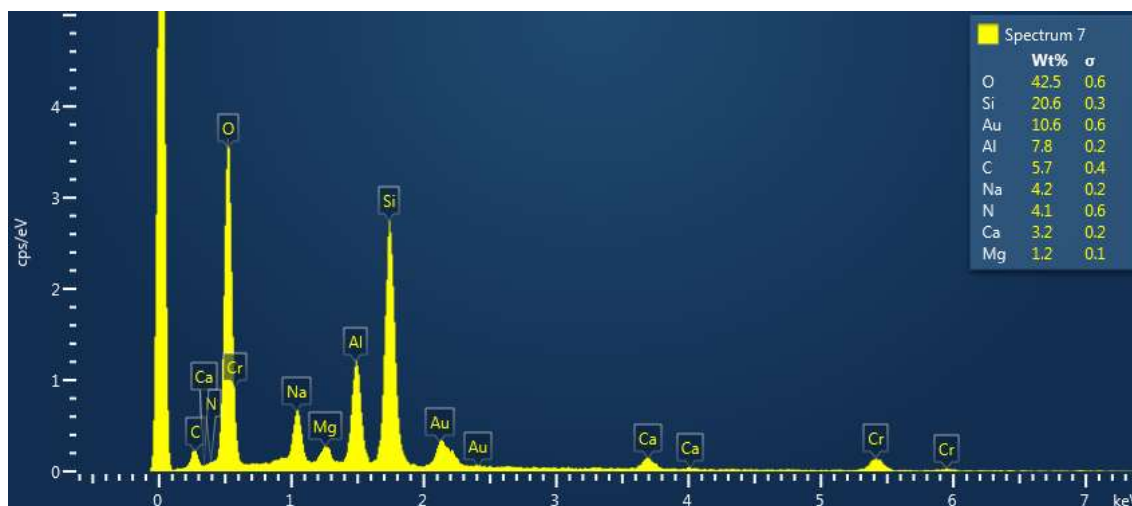


FIGURA 45 - ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA ++.
FONTE: A autora (2015).

Com a distribuição elemental mostrada na FIGURA 46, verifica-se a presença de ouro em toda a região, porém em maior quantidade onde há aglomerações, como era o esperado.

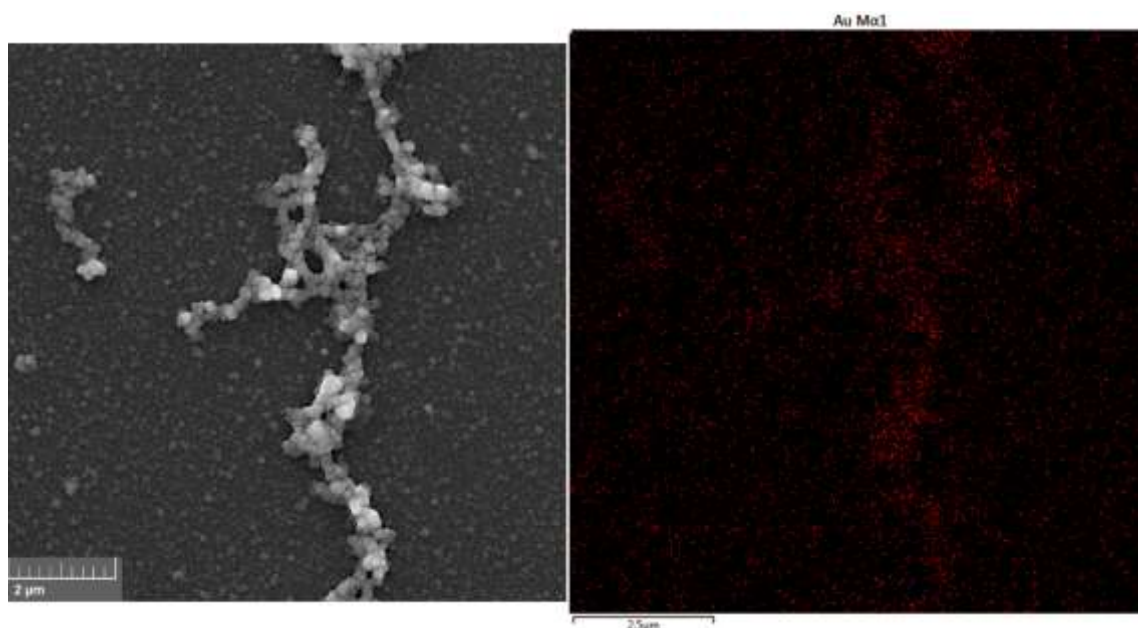


FIGURA 46 - IMAGEM DE SEM COM DISTRIBUIÇÃO ELEMENTAR DO Au PARA A AMOSTRA ++.
FONTE: A autora (2015).

As leituras da amostra ++tz foram feitas sem a metalização, de forma que a mesma carregou e as imagens não ficaram tão bem resolvidas como as da amostra ++. É importante destacar que os filmes obtidos neste trabalho são finos e a metalização impediu a visualização do filme ++ como é, pois a camada de Cr ficou espessa, para que a amostra não carregasse, porém isto dificultou a observação das

AuNPs. O que se observa na FIGURA 46 são, portanto, as AuNPs recobertas por Cr. A FIGURA 47 mostra duas imagens de MEV desta amostra, sendo que o espectro de EDS foi obtido na região dentro do quadrado vermelho. Nesta amostra também observam-se aglomerações de AuNPs e, como não há Cr, é possível ver mais claramente o filme de AuNPs no fundo das imagens.

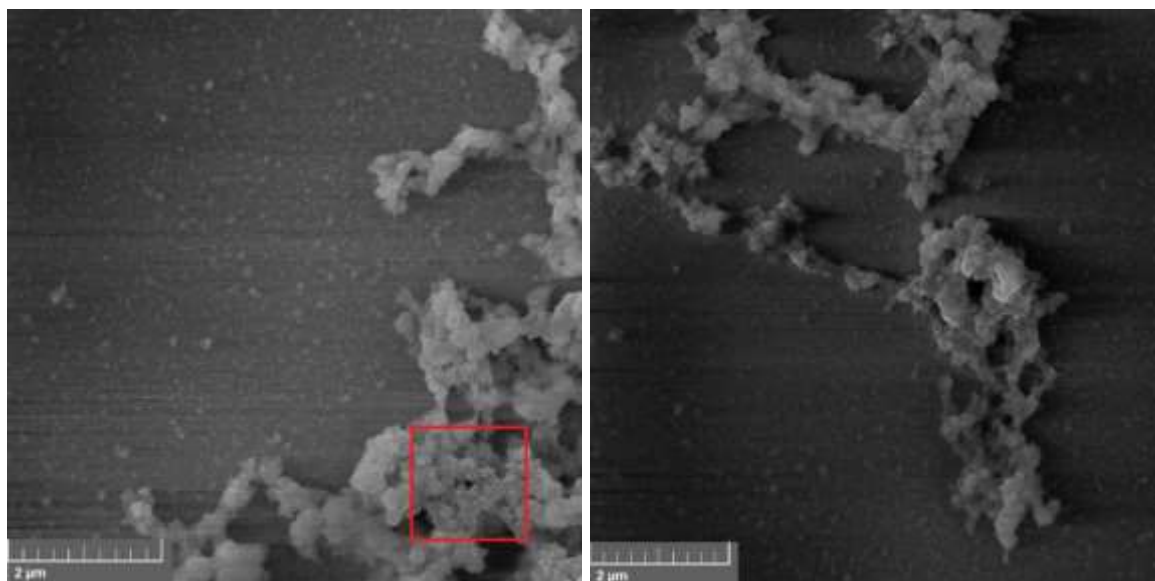


FIGURA 47 - IMAGENS DE SEM DA AMOSTRA ++tz
FONTE: A autora (2015).

O espectro da FIGURA 48 mostra também a presença de Au, C e N, sendo que a proporção de C é maior nesta amostra que na amostra ++, a de N, no entanto é menor. Como esta técnica é qualitativa e as amostras são distintas, a comparação entre a proporção de C e N entre as amostras, para determinar a presença ou ausência dos grupos orgânicos luminescentes, não é a mais adequada.

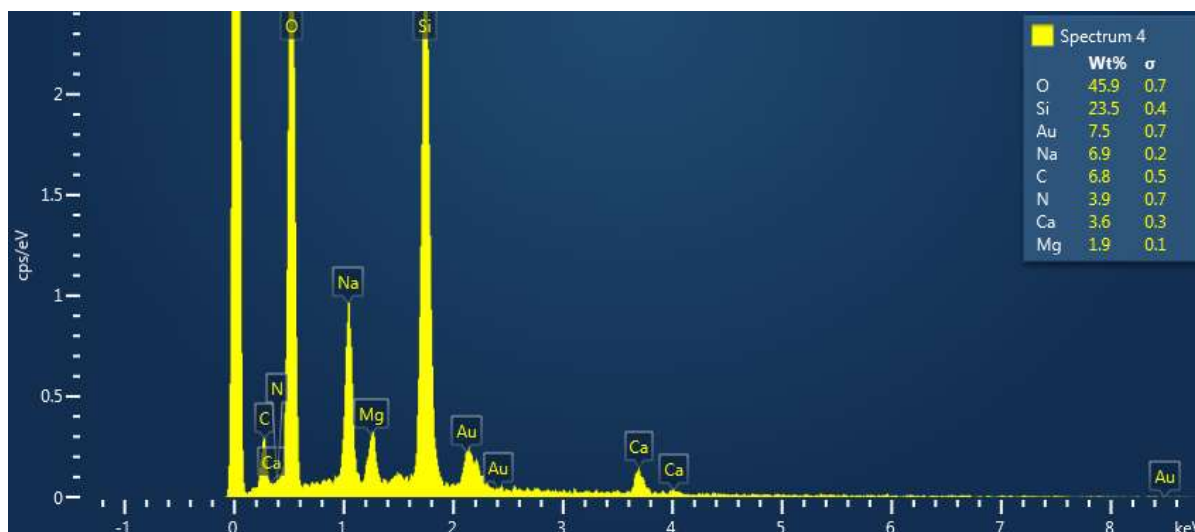


FIGURA 48 - ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA ++tz
 FONTE: A autora (2015).

Na amostra ++tz-SH não foi feita a metalização, o que também dificultou a obtenção de imagens, porém pode-se verificar a presença de aglomerações e do filme de AuNPs na amostra. O espectro EDS foi obtido a partir da área centrada no quadrado vermelho indicado na FIGURA 49.

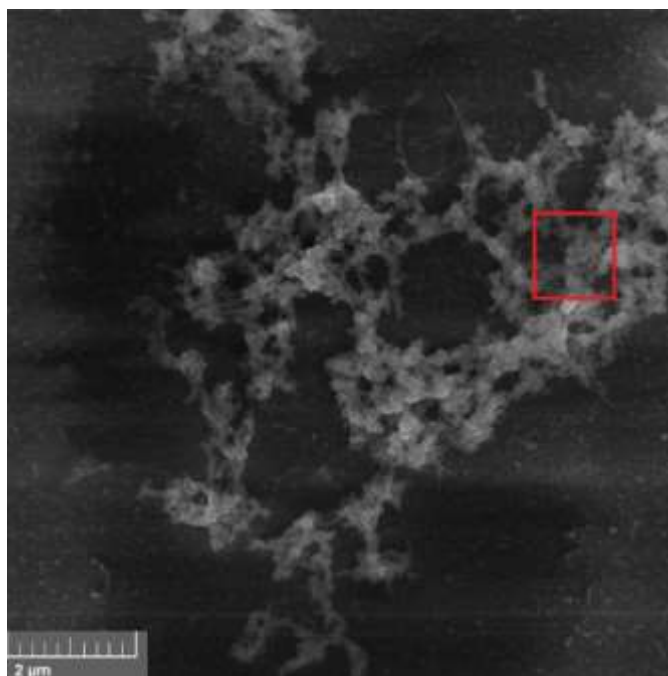


FIGURA 49 - IMAGEM DE SEM DA AMOSTRA ++tz-SH.
 FONTE: A autora (2015).

O espectro da amostra ++tz-SH, mostrado na FIGURA 50, apresenta as proporções entre os componentes presentes na amostra. Como era o esperado,

aparecem sinais relativos ao C, N e Au porém, assim como na amostra anterior e na ++oxa-SH mostrada a seguir, não é possível confirmar a presença dos compostos orgânicos luminescentes apenas por esta técnica.

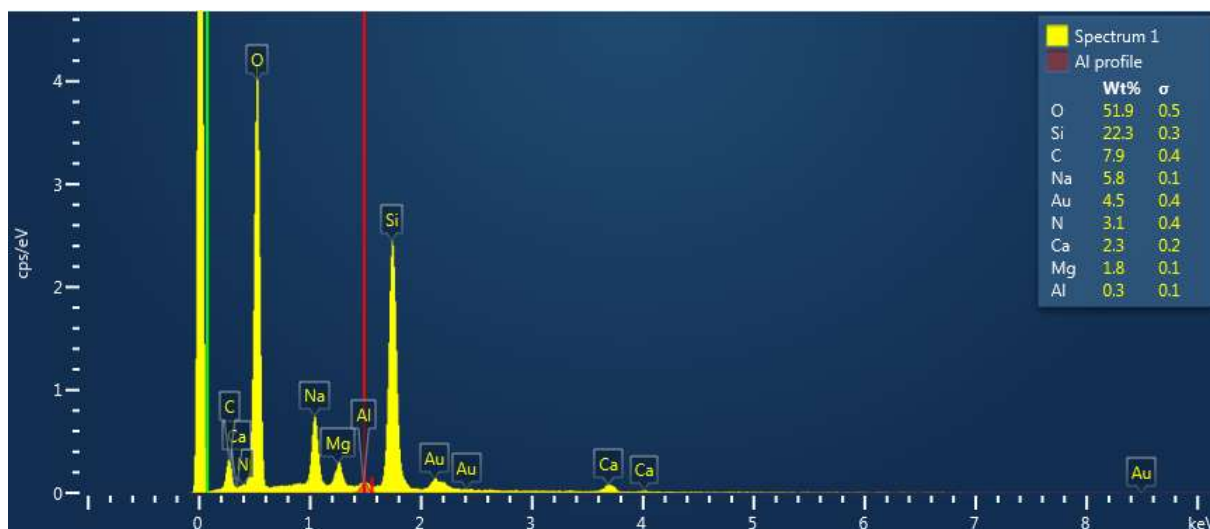


FIGURA 50 - ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA ++tz-SH.
FONTE: A autora (2015).

A FIGURA 51 mostra uma imagem de SEM obtida a partir da amostra ++oxa-SH, que carregou e dificultou a visualização da amostra mas, apesar disso, foi feito o espectro de EDS no espaço centrada no quadrado vermelho em destaque.

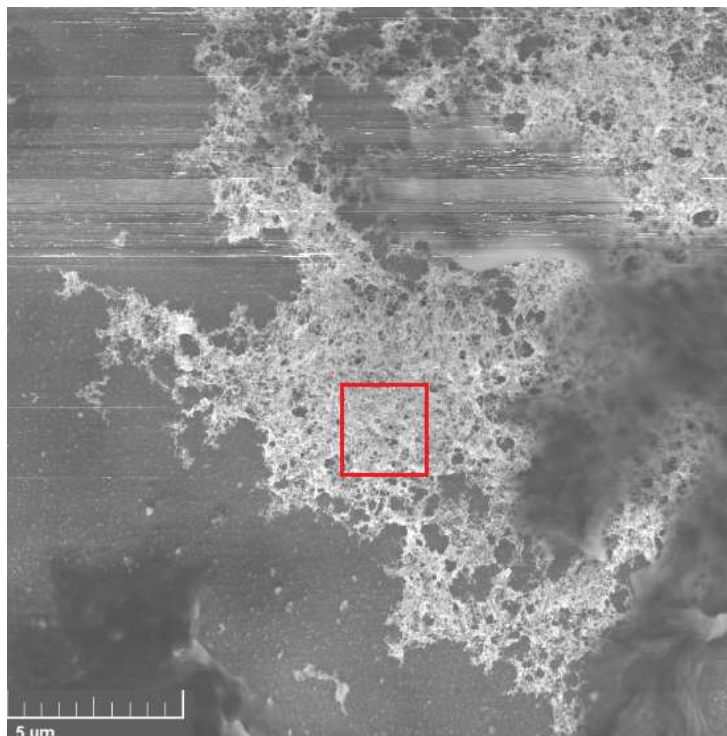


FIGURA 51 - IMAGEM DE SEM DA AMOSTRA ++oxa-SH.
FONTE: A autora (2015).

A FIGURA 52 mostra o espectro de EDS para a amostra ++oxa-SH, destacando a presença de um pico relativo ao enxofre nesta amostra, que não apareceu nas demais, apesar da amostra ++tz também conter enxofre. A proporção, no entanto, é baixa, uma vez que cada molécula de oxa-SH tem apenas um átomo de enxofre, assim como as do tz-SH. A interpretação dos picos dos espectros EDS é feita pelo próprio software que pode, por vezes, identificar um elemento erroneamente, portanto apenas este espectro não é suficiente para confirmar a presença do oxa-SH na amostra.

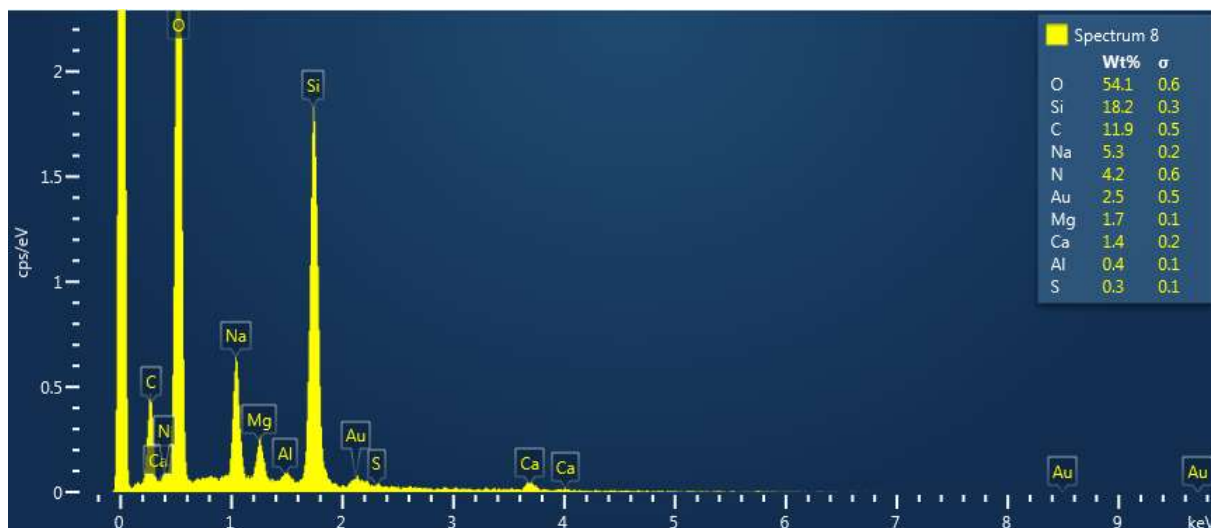


FIGURA 52 - ESPECTRO DE EDS DA AMOSTRA ++oxa-SH.
FONTE: A autora (2015).

A partir dos resultados apresentados, conclui-se que a técnica de SEM-EDS foi útil na confirmação da presença do ouro e do APTES, bem como indícios da presença do oxa-SH na amostra ++oxa-SH. Foram encontradas dificuldades na visualização dos filmes, uma vez que as amostras precisavam ser metalizadas e o metal encobriu e modificou a morfologia das amostras. As demais, que não foram metalizadas, começaram a carregar antes de ser possível obter imagens de boa qualidade porém foi possível a visualização do filme de AuNPs sem a deposição de outro metal sobre as AuNPs.

4.2.4 Microscopia eletrônica de transmissão

Para uma visualização mais detalhada do formato e tamanho médio das NPs de ouro obtidas neste trabalho, foram feitas imagens de TEM, apresentadas a seguir. Vale ressaltar que para esta técnica, o preparo da amostra é particularmente importante, uma vez que amostras espessas não permitem a passagem do feixe de elétrons e, conseqüentemente, não permitem a formação da imagem, portanto, as amostras foram raspadas ou trituradas para sua preparação.

A FIGURA 53 mostra uma imagem em campo escuro e uma em campo claro, da mesma região do filme de AuNPs da amostra ++, diferenciando, assim, as

NPs cristalinas (altamente brilhantes) da sílica amorfa e demonstrando a obtenção das amostras como proposto.

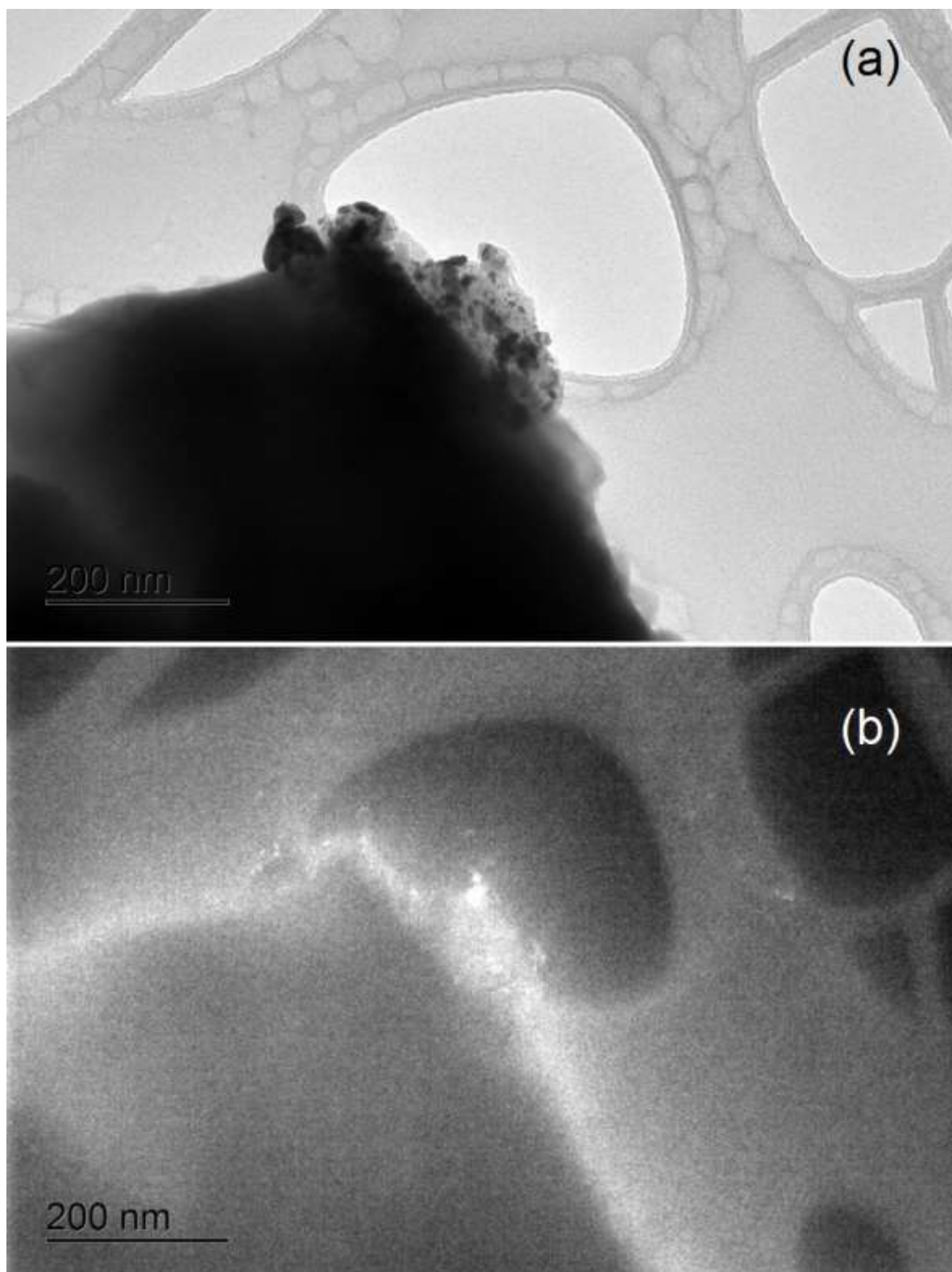


FIGURA 53 - IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DO FILME DE AuNPs DA AMOSTRA ++.
FONTE: A autora (2015).

A imagem em campo escuro (FIGURA 53 b) confirma que o que está presente na imagem de campo claro não é apenas sílica amorfa, e sim AuNPs cristalinas, informação condizente com a figura de difração de elétrons (FIGURA 54), que apresenta tanto os anéis esperados para uma amostra policristalina quanto a região turva esperada para um sólido amorfo, o que confirma a presença tanto das AuNPs quanto do vidro.



FIGURA 54 - IMAGEM DA FIGURA DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA DA PARTE DO FILME DA AMOSTRA ++.
FONTE: A autora (2015).

A FIGURA 55 mostra imagens referentes à amostra ++tz, que contém ouro e APTES nas mesmas concentrações da amostra ++ ($5 \cdot 10^{-3}$ e $0,500 \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente), contendo também o tz. Assim como a FIGURA 53, esta indica que a imagem não mostra apenas sílica, mas também AuNPs, comprovando a presença destas também no filme com o tz depositado. Como dito anteriormente, os grupos orgânicos luminescentes, mesmo que organizados, não podem ser vistos por esta técnica (CALHOUN *et al.*, 2007).

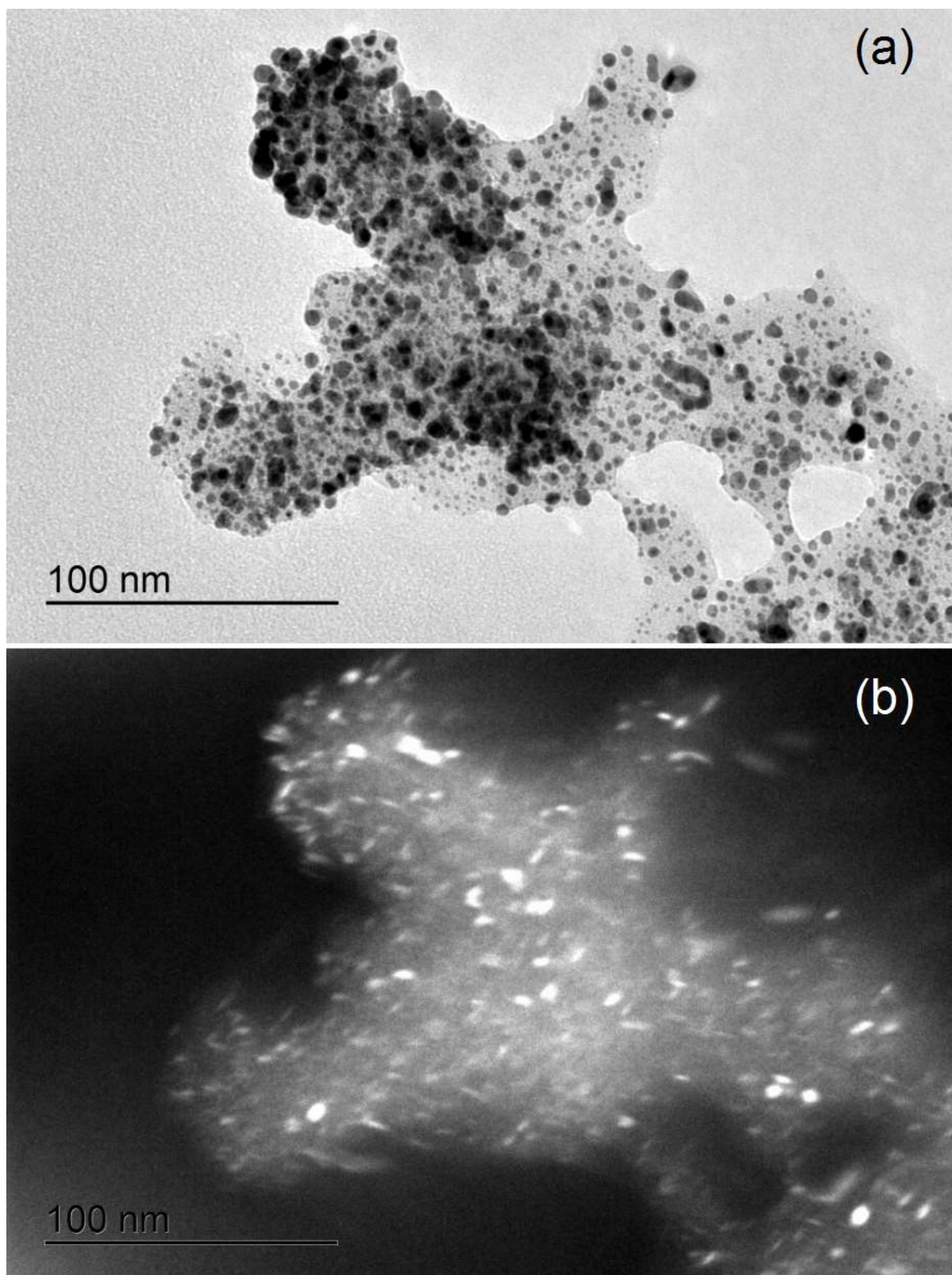


FIGURA 55 - IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DE PARTE DO FILME DE AuNPs DA AMOSTRA ++tz.
FONTE: A autora (2015).

A FIGURA 56 mostra também uma mistura entre as figuras de difração da parte cristalina e da parte amorfa da amostra ++tz, o que vem a comprovar a presença das AuNPs.

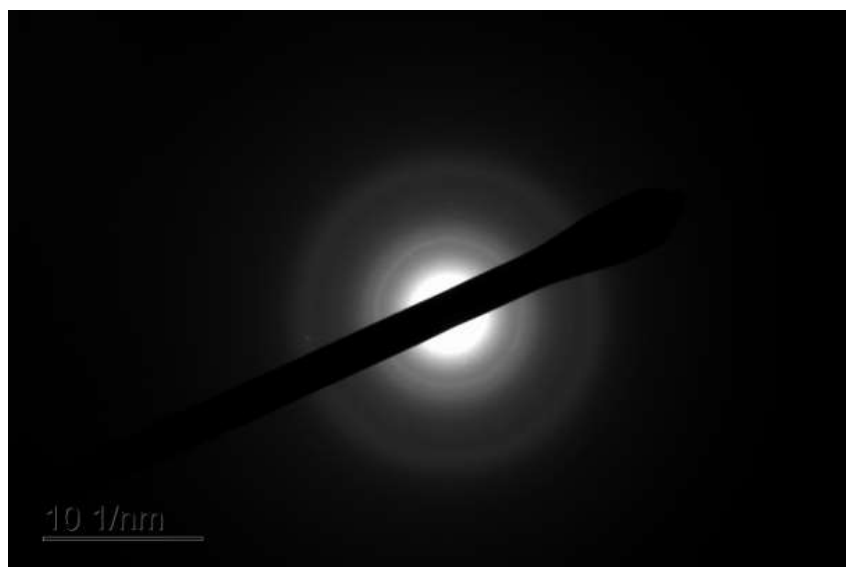


FIGURA 56 - IMAGEM DA FIGURA DE DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS EM ÁREA SELECIONADA DE PARTE DO FILME DA AMOSTRA ++tz.
FONTE: A autora (2015).

A FIGURA 57 mostra imagens referentes à amostra ++tz-SH, que também contém ouro e APTES nas mesmas concentrações da amostra ++, além do tz-SH, demonstrando através da imagem em campo escuro que há AuNPs na amostra.

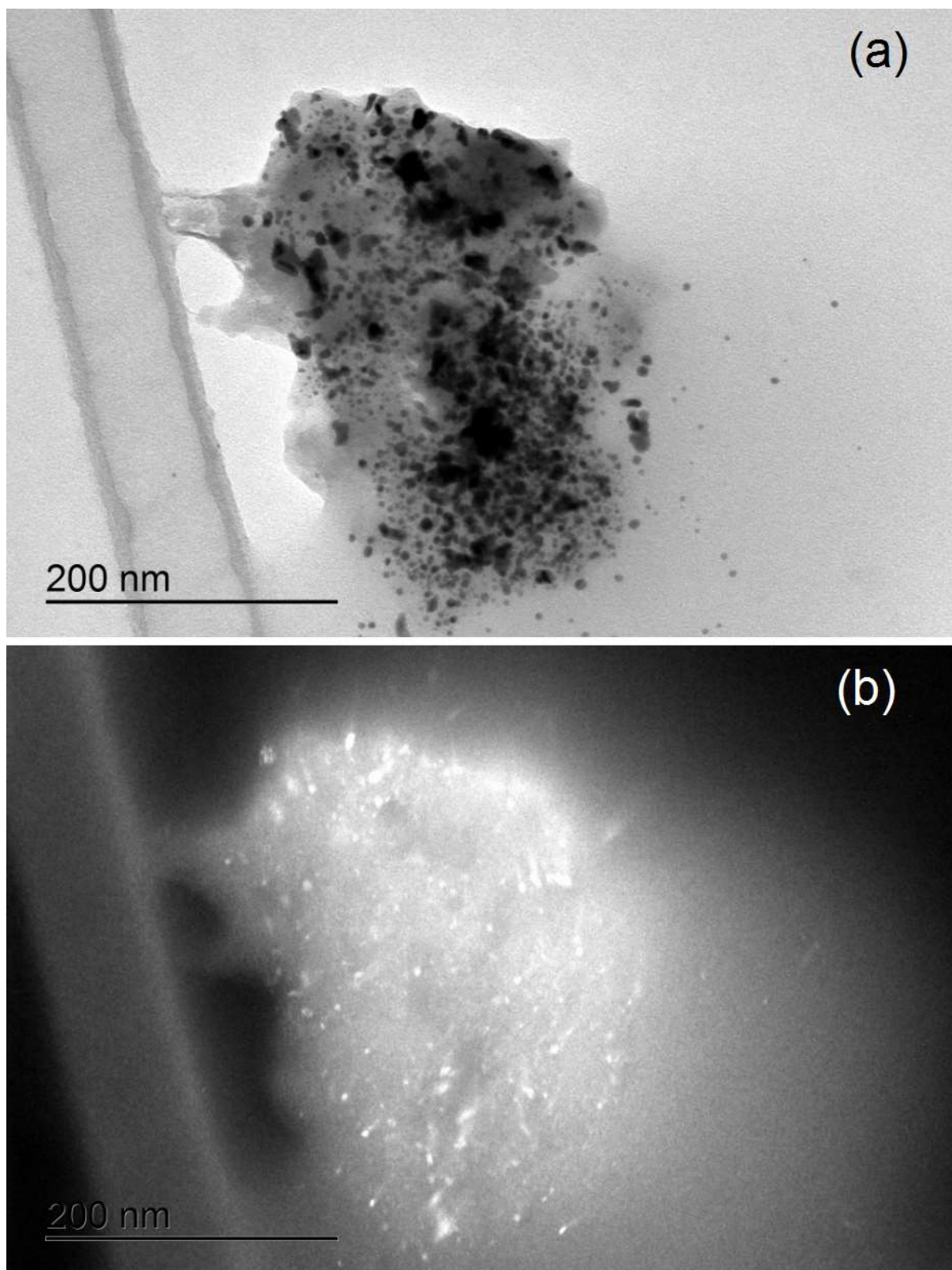


FIGURA 57 - IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DE PARTE DO FILME DE AuNPs DA AMOSTRA ++tz-SH.
FONTE: A autora (2015).

A imagem de campo escuro da amostra ++oxa-SH encontra-se na FIGURA 58, comprovando a presença das AuNPs nesta amostra. Assim como nas demais, as concentrações de APTES e HAuCl_4 foram mantidas.

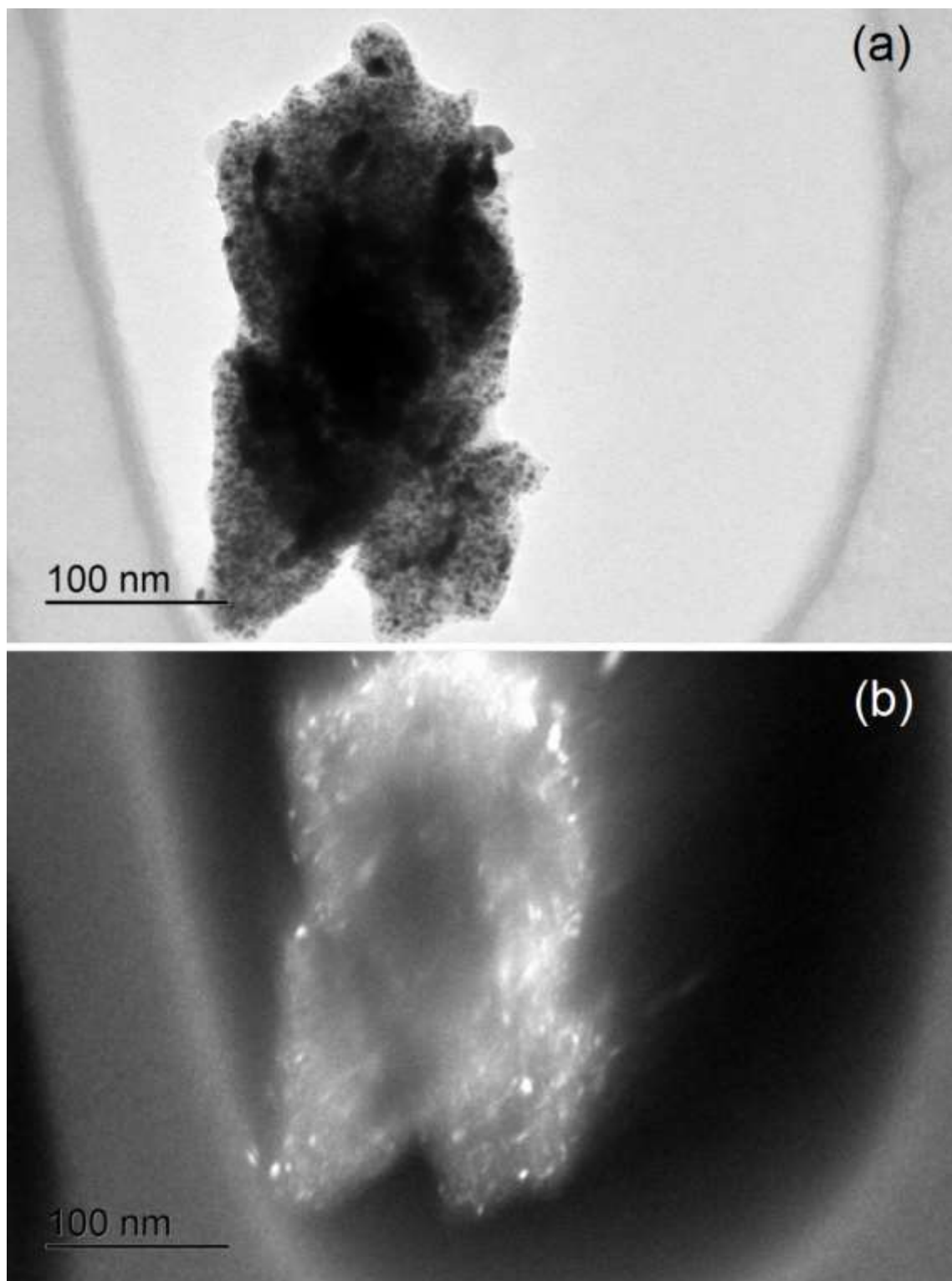


FIGURA 58 - IMAGENS EM CAMPO CLARO (a) E CAMPO ESCURO (b) DE PARTE DO FILME DE AuNPs DA AMOSTRA ++oxa-SH.
FONTE: A autora (2015).

A FIGURA 59 mostra imagens obtidas com a TEM para as amostras ++, ++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH, juntamente com os histogramas de distribuição de tamanhos. Observa-se que a distribuição de tamanhos na amostra ++tz-SH é a maior dentre as 4 amostras e que tamanho médio das AuNPs nas amostras são 5,0 nm na amostra ++, 2,2 na amostra ++tz e 3,0 nm nas amostras ++tz-SH e ++oxa-SH.

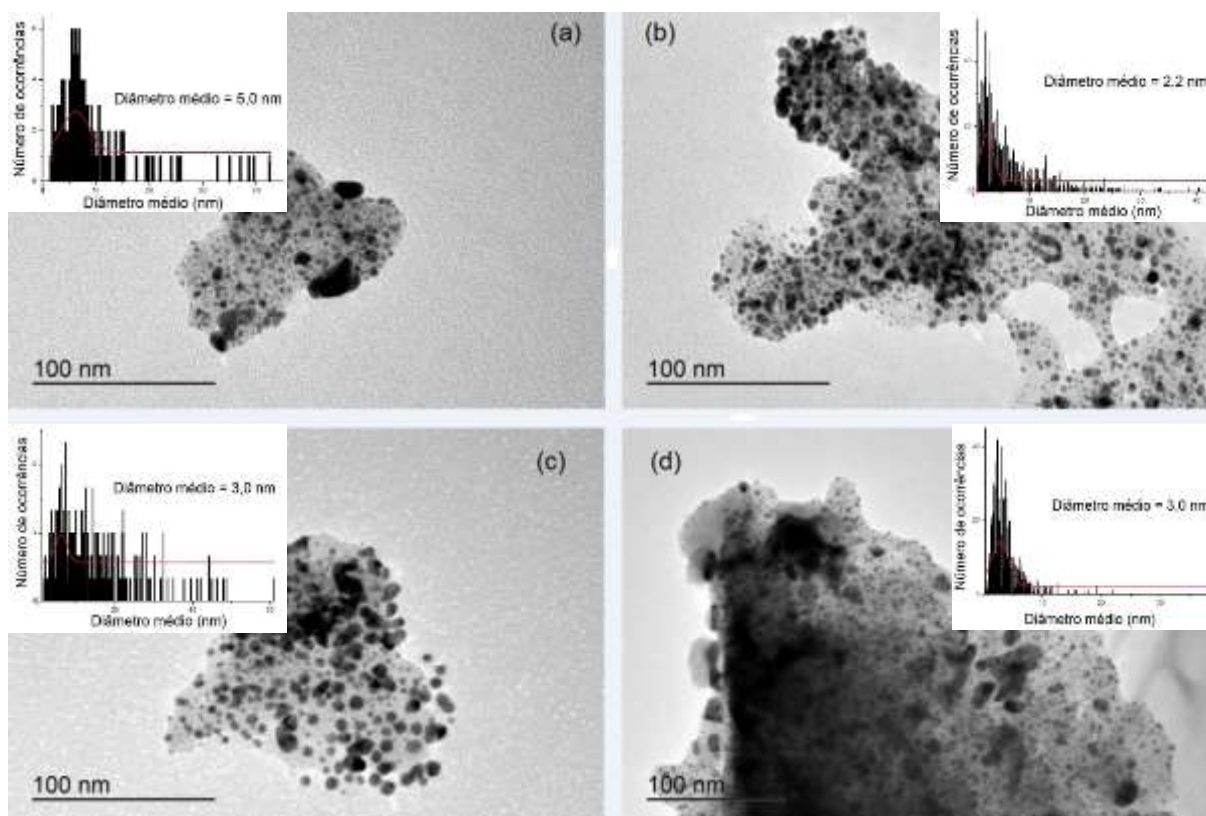


FIGURA 59 - IMAGENS DE TEM COM HISTOGRAMAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DAS AMOSTRAS (a) ++, (b) ++tz, (c) ++tz-SH E (d) ++oxa-SH
FONTE: A autora (2015).

A partir dessas imagens e histogramas, pode-se dizer que os tamanhos médios entre todas as amostras não obtiveram variações significativas a ponto de impossibilitarem suas aplicações em sensores de fibra ótica. Comparando estes resultados com o tamanho médio dos cristalitos obtidos por XRD, apenas o tamanho médio da amostra ++ coincidiu com o obtido por XRD, nas demais amostras, o erro foi de mais de 100%, como era o esperado. É importante salientar que, apesar da distribuição de tamanhos feita com base na TEM ser mais confiável, esta é uma técnica pontual, que não leva em conta uma parte significativa da amostra no todo,

mas é importante para se ter uma base dos diâmetros aproximados das AuNPs nas amostras.

4.2.5 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros IV das amostras podem dar informações detalhadas sobre as estruturas das moléculas orgânicas, bem como da superfície dos filmes.

Foram feitos espectros das moléculas orgânicas e dos filmes ++ e ++oxa-SH, com o intuito de verificar a presença das moléculas ancoradas nas AuNPs. Para que o filme fosse medido sem passar por moagem, optou-se por medidas em modo de reflexão, com auxílio de acessório de ATR.

A FIGURA 60 mostra o espectro IV para o 5-((4-deciloxi)fenil)-2H-tetrazol (tz) e a TABELA 4 relaciona as bandas observadas com dados da literatura (WESTPHAL, 2013).

TABELA 4 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS ASSOCIADAS AO 5-((4-DECILOXI)FENIL)-2H-TETRAZOL

Frequência observada (cm ⁻¹)	Literatura (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa
2916	2920	C-H de CH ₂ e CH ₃
2848	2857	C-H de CH ₂ e CH ₃
1610	1615	C=N cíclica
1500	1493	Deformação axial de C=C do anel aromático
1473	1461	Deformação axial de C=C do anel aromático
1392	1402	Estiramento da ligação N=N
1257	1254	CH ₂ -O
833	829	2 H adjacentes em anel aromático para-substituído

FONTE: Adaptado de WESTPHAL (2013), PAVIA *et al.* (2010).

É importante destacar as bandas em 1257, 1500, 1610, 2848 e 2916 cm⁻¹, que foram as mais intensas e comprovam a presença da função éter, do anel aromático, do anel tetrazol e da cadeia alifática, comprovando a estrutura do tz.

A FIGURA 61 mostra o espectro IV referente ao 3-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1H-tetrazol-1-il)propano-1-tiol (tz-SH) e a TABELA 5 mostra o comparativo entre as

bandas obtidas experimentalmente e as da literatura (WESTPHAL, 2013), bem como as atribuições relativas às bandas.

TABELA 5 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS ASSOCIADAS AO 3-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1H-TETRAZOL-1-IL)PROPANO-1-TIOL

Frequência observada (cm ⁻¹)	Literatura (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa
2916	2916	C-H de CH ₂ e CH ₃
2848	2854	C-H de CH ₂ e CH ₃
1610	1608	C=N cíclica
1581	1570	C=C de aromáticos
1500	1494	Deformação axial de C=C do anel aromático
1473	1475	Deformação axial de C=C do anel aromático
1394	1398	Estiramento da ligação N=N
1257	1259	CH ₂ -O
1051	1062	C-O de éter
1020	1016	C-O de éter
833	834	2 H adjacentes em anel aromático para-substituído
750	741	-(CH ₂) _n - (para n>3)

FONTE: Adaptado de WESTPHAL (2013), PAVIA *et al.* (2010).

De forma semelhante ao espectro da amostra do tz, destacam-se as bandas em 1257, 1500, 1610, 2848 e 2916 cm⁻¹, que novamente foram as mais intensas.

A FIGURA 62 mostra o espectro IV referente ao 3-(4-(5-(4-(deciloxi)fenil)-1,3,4-oxadiazol-2-il)fenoxi)propano-1-tiol (oxa-SH) e a TABELA 6 mostra o comparativo entre as bandas obtidas experimentalmente e as da literatura (WESTPHAL, 2013), bem como as atribuições relativas às bandas.

TABELA 6 - ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS ASSOCIADAS AO 3-(4-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)FENOXI)PROPANO-1-TIOL

Frequência observada (cm ⁻¹)	Literatura (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa
2979	2960	C-H de CH ₂ e CH ₃
2915	2916	C-H de CH ₂ e CH ₃
2850	2854	C-H de CH ₂ e CH ₃
1610	1608	C=N cíclica
1583	1570	C=C de aromáticos
1493	1494	Deformação axial de C=C do anel aromático
1461	1475	Deformação axial de C=C do anel aromático
1387	1398	Estiramento da ligação N=N
1250	1259	CH ₂ -O

FONTE: Adaptado de WESTPHAL (2013), PAVIA *et al.* (2010).

TABELA 6 – ATRIBUIÇÕES DAS BANDAS ASSOCIADAS AO 3-(4-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)FENOXI)PROPANO-1-TIOL

Conclusão	Frequência observada (cm ⁻¹)	Literatura (cm ⁻¹)	Atribuição tentativa
	1170	1179	C-O de éter
	1020	1016	C-O de éter
	835	834	2 H adjacentes em anel aromático para-substituído
	740	741	-(CH ₂) _n - (para n>3)

FONTE: Adaptado de WESTPHAL (2013), PAVIA *et al.* (2010).

Destacam-se as bandas em 832, 1170, 1250, 1461, 1492, 1610, 2915 e 2979 cm⁻¹, que são as mais intensas e comprovam a presença do oxa-SH. Utilizando as informações obtidas com o FTIR e com o NMR, conclui-se que os 3 compostos orgânicos foram sintetizados e obtidos como o esperado.

As moléculas do oxa-SH e do tz-SH possuem o grupo tiol que, de acordo com Oliveira (2005), apresenta uma banda em 2574 cm⁻¹, porém esta banda é pouco intensa e não é possível observá-la em modo de reflectância, que foi o método utilizado para obtenção destes espectros.

He e colaboradores (2000) utilizaram uma metodologia adaptada para que houvesse a interação de AuNPs com o grupamento tiol. Fritz, Häner e Spencer (1996) afirmam que uma série de trabalhos mostraram que o grupamento tiol adsorve espontaneamente à superfície do ouro, assim como no trabalho apresentado, onde açúcares com grupamentos tióis terminais foram adsorvidos à superfície do ouro. Grabar e colaboradores (1995) também confirmam a interação estável entre o grupo tiol e o ouro. A partir destes trabalhos, pode-se afirmar que, apesar de não ser uma interação completamente compreendida, ouro e tiol formam um complexo estável, por isso este grupamento foi utilizado neste trabalho.

Foram feitas leituras nas amostras ++ e ++oxa-SH, que estão mostradas na FIGURA 63. Observando os espectros, percebe-se que há diferenças claras entre eles, comprovando a presença do oxa-SH na lamínula ++oxa-SH. Comparando as bandas da FIGURA 63 com as da FIGURA 62, observa-se que as bandas em 1172, 1255, 1473, 1497, 1613, 2854 e 2923 cm⁻¹ que aparecem na amostra ++oxa-SH correspondem às mesmas atribuições dadas às bandas em 1170, 1250, 1462, 1493, 1613, 2850 e 2915 cm⁻¹ na amostra que continha apenas o oxa-SH. Esta correlação entre as bandas comprova a presença do grupo oxa-SH na amostra ++oxa-SH. Tanto na amostra ++ quanto na amostra ++oxa-SH aparecem bandas em 762 e 899 cm⁻¹, aproximadamente, além de um conjunto de pequenas bandas que vão de 1800

a 2400 cm^{-1} , aproximadamente. Estas bandas se referem à presença do APTES como agente funcionalizante da sílica em ambas as amostras.

Estes resultados são extremamente importantes, pois comprovam a deposição deste composto orgânico na lamínula através da rota proposta.

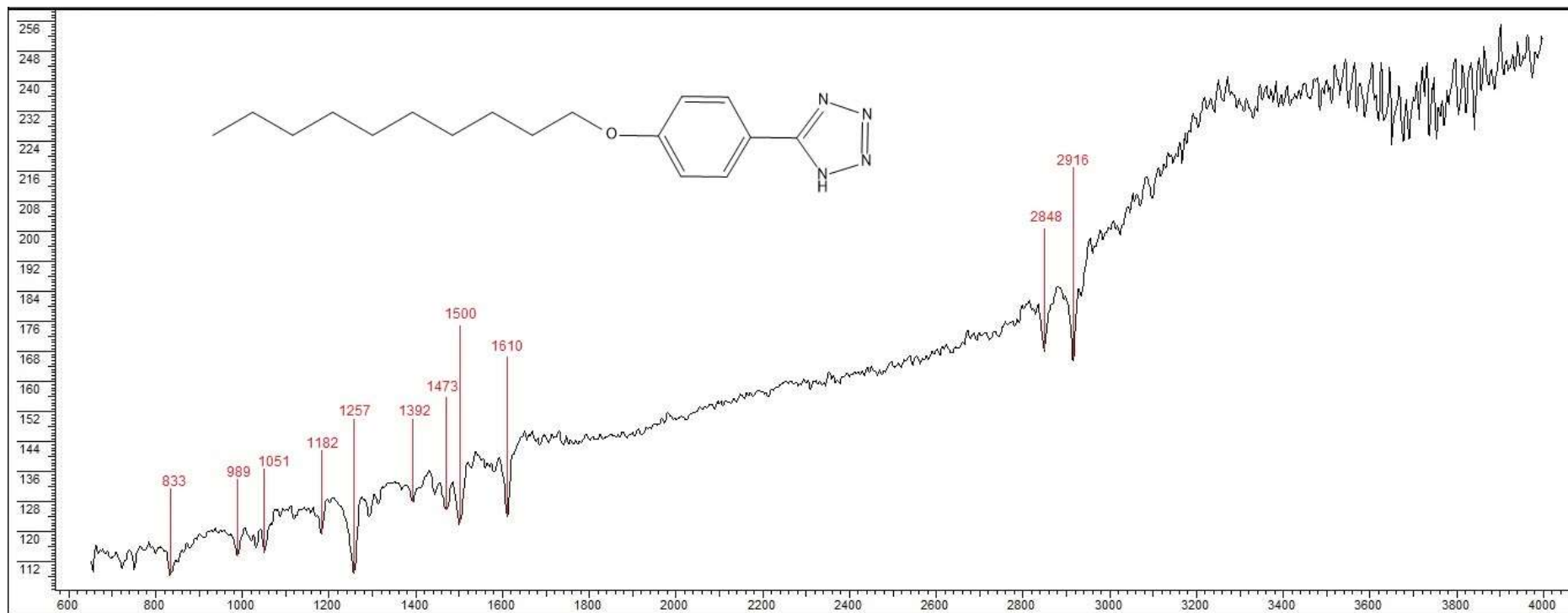


FIGURA 60 - ESPECTRO IV DO 5-((4-DECILOXI)FENIL)-2H-TETRAZOL
FONTE: A autora (2016).

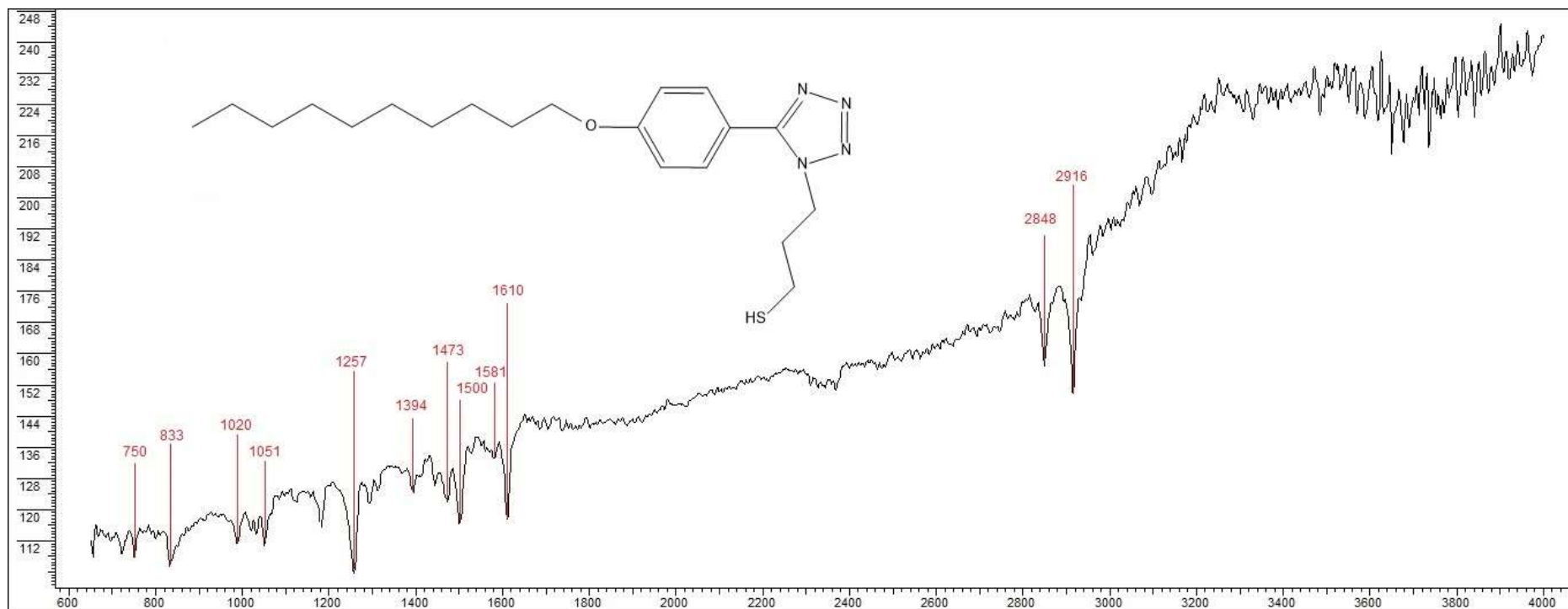


FIGURA 61 - ESPECTRO IV DO 1-(3-BROMOPROPIL)-5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1H-TETRAZOL
FONTE: A autora (2016).

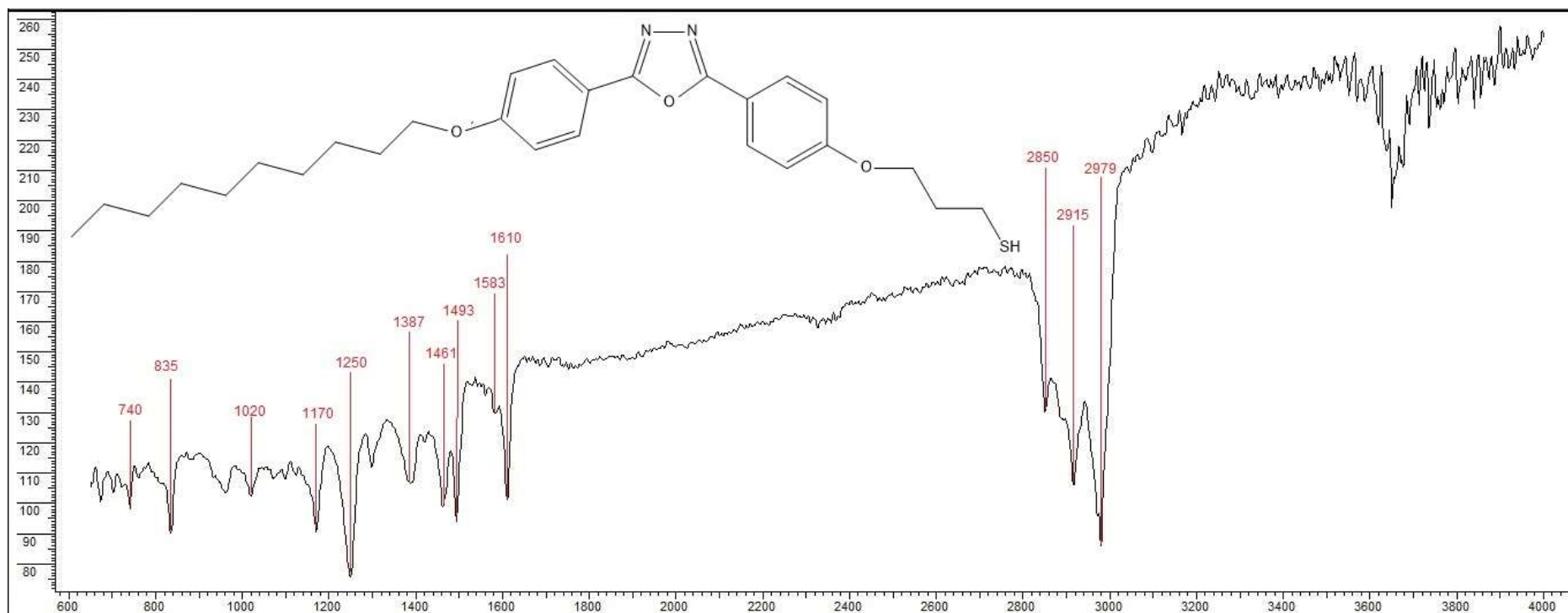


FIGURA 62 - ESPECTRO IV DO 3-(4-(5-(4-(DECILOXI)FENIL)-1,3,4-OXADIAZOL-2-IL)FENOXI)PROPANO-1-TIOL
FONTE: A autora (2016).

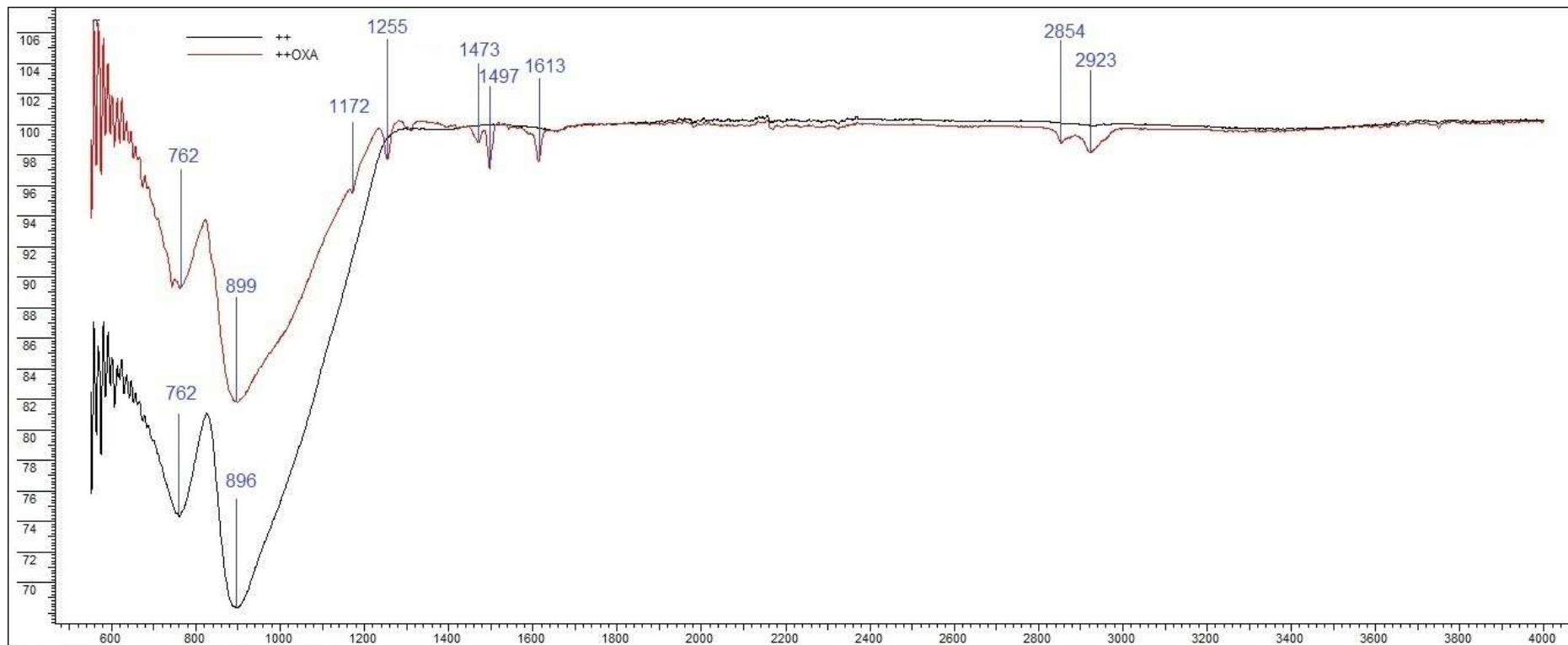


FIGURA 63 - COMPARAÇÃO ENTRE OS ESPECTROS DAS AMOSTRAS ++ E ++oxa-SH.
FONTE: A autora (2016).

4.2.6 Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis

Em função da forte absorção *plasmon* de NPs de ouro, foram feitos espectros UV-Vis de todas as amostras, onde foram corrigidas as linhas base e feitos tratamentos de alisamento, bem como ajuste por função Lorentziana. Os resultados estão descritos a seguir.

A amostra teste não apresentou banda *plasmon* detectável pelo espectrômetro UV-Vis, o que pode ter ocorrido devido ao fato de ter mais APTES proporcionalmente do que AuNPs juntamente com o fato das AuNPs formadas terem ficado afastadas.

Foram obtidos os espectros de absorção somente das moléculas orgânicas luminescentes, do filme de AuNPs e também dos filmes contendo cada uma delas. O GRÁFICO 5 mostra as bandas das moléculas, sendo que os tetrazóis (tz e tz-SH) têm a banda de absorção em 418 nm e o oxa-SH em 451 nm. Com esta maior proximidade da absorção do oxa-SH com o máximo da absorção *plasmon* das AuNPs, com relação ao tz e tz-SH, espera-se que a banda *plasmon* seja mais intensificada com o oxa-SH em comparação ao tz e tz-SH.

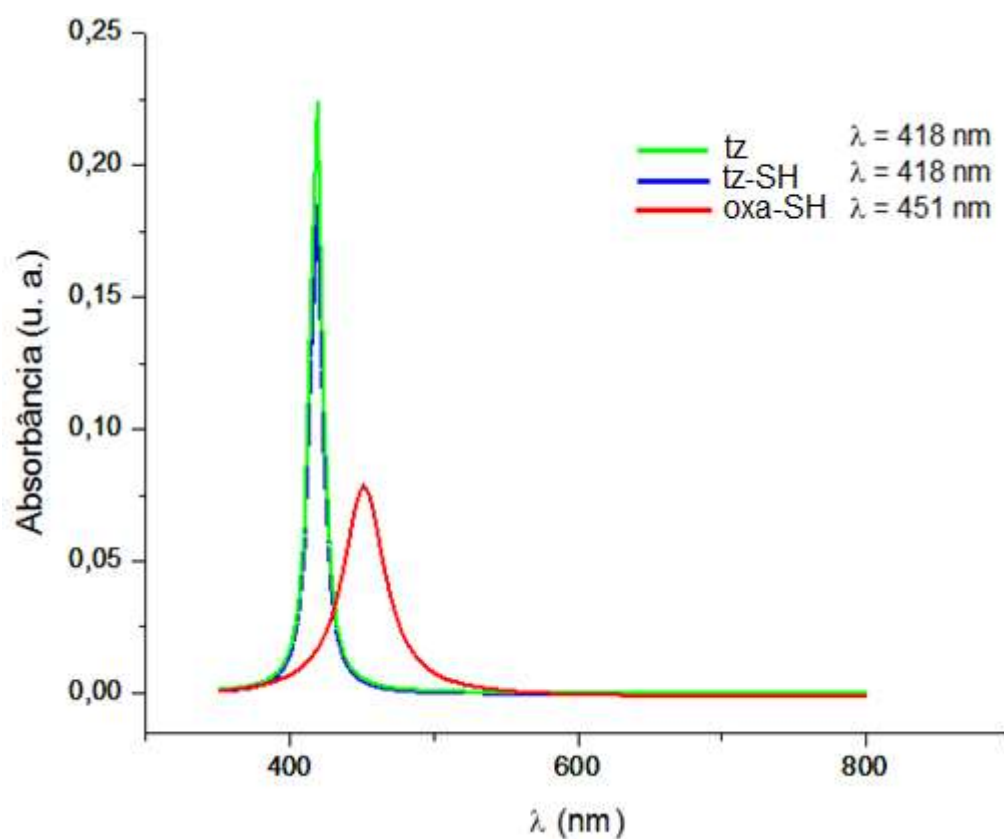


GRÁFICO 5 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO tz, tz-SH E oxa-SH.
 FONTE: A autora (2015).

O GRÁFICO 6 mostra as bandas de *plasmon* das lamínulas ++, ++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH.

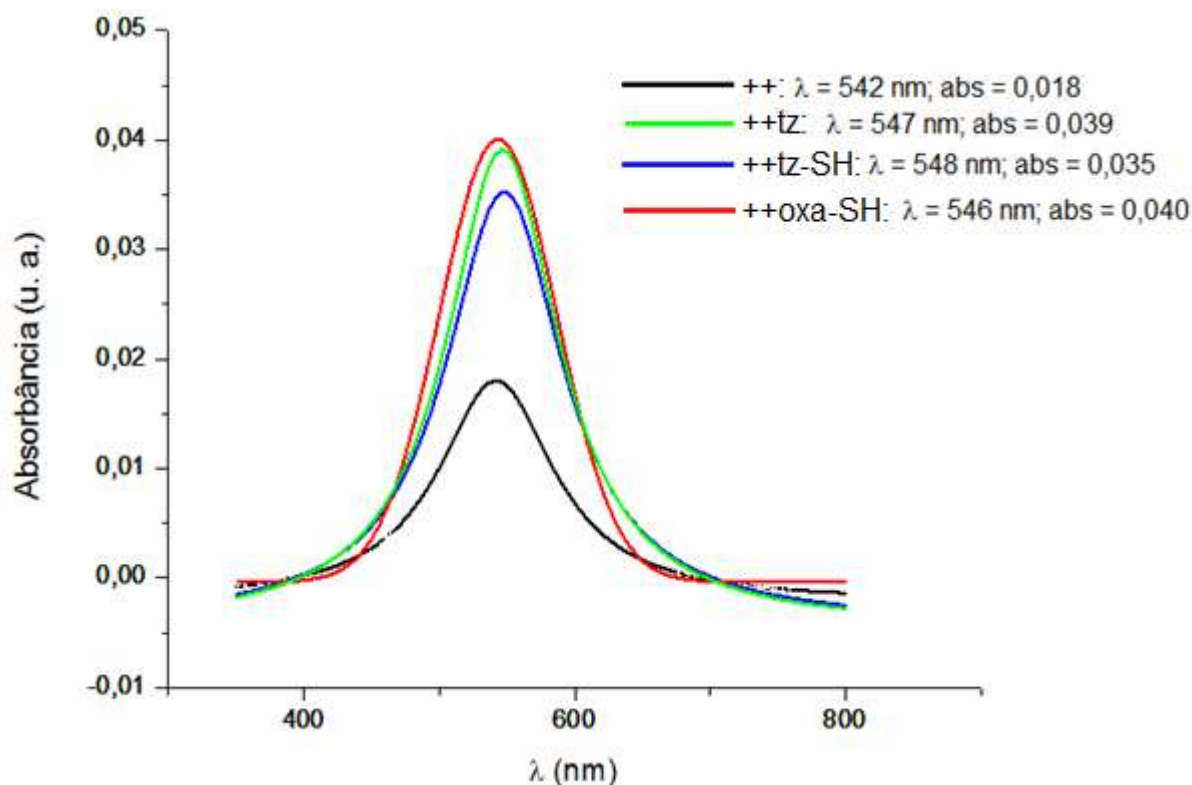


GRÁFICO 6 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO UV-Vis, COMPARANDO AS BANDAS PLASMON DAS LAMÍNULAS ++, ++tz, ++tz-SH E ++oxa-SH.
FONTE: A autora (2015).

No GRÁFICO 6 não é possível observar as bandas de absorção referentes aos compostos orgânicos isolados, em 418 e 451 nm, porque a concentração destes nas amostras é muito baixa nas amostras ++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH. A intensidade da banda *plasmon* aumentou com os compostos orgânicos luminescentes depositados, lembrando-se que as concentrações de ouro e APTES são as mesmas nas quatro lamínulas. A comparação entre estes espectros comprova que a banda *plasmon* pode ser intensificada com a presença do grupo orgânico luminescente, o que só vem a contribuir positivamente para a eficiência do sensor ótico, futuramente.

Os deslocamentos de 4, 6 e 4 nm entre as bandas *plasmon* ++tz, ++tz-SH, ++oxa-SH e a banda da amostra ++ podem ser devidos à interação entre o tz, tz-SH e oxa-SH e as AuNPs. As larguras a meia altura para as bandas das amostras ++, ++tz, ++tz-SH e ++oxa-SH foram, respectivamente, 104, 102, 101 e 106 nm, o que indica que a distribuição de tamanhos é maior no filme da amostra ++oxa-SH e menor no filme da amostra ++tz-SH, fato que diz respeito à síntese das AuNPs e não à deposição dos compostos orgânicos. Ao comparar a estimativa de distribuição de tamanho obtida pelo UV-Vis com a observada nos histogramas, por ser uma

técnica muito grosseira, as aproximações por UV-Vis não corresponderam à realidade observada por TEM, uma vez que, para a amostra ++oxa-SH esperava-se que a distribuição fosse maior que para a amostra ++tz-SH, por exemplo, e o que ocorreu foi o oposto.

A interação entre a banda de absorção *plasmon* das AuNPs e os excitons dos compostos luminescentes intensificou a luminescência nos filmes. Foram feitas leituras em fluorímetro, para verificar a intensidade da luminescência nas diferentes amostras, no entanto, os filmes são muito finos e a luminescência não foi detectável por esta técnica.

Os resultados obtidos com esta técnica, com relação à intensificação da banda *plasmon*, são extremamente importantes e promissores, uma vez que um dos objetivos principais do trabalho é aplicar a rota em sensores de fibra ótica para aumentar a sensibilidade do sensor. Com a intensificação das bandas *plasmon*, após a deposição dos grupos luminescentes, espera-se que a rota seja aplicável em sensores de fibra ótica, melhorando suas características.

5. CONCLUSÕES

A rota sintética proposta para sintetizar AuNPs mostrou-se válida na síntese de NPs depositadas em sílica com distribuição de tamanhos homogênea, com tamanhos médios variando entre 2,2 e 5,0 nm, de acordo com os histogramas relacionados às imagens de TEM. Os espectros de NMR mostraram que as sínteses do tz, tz-SH e oxa-SH foram feitas corretamente, de forma que os produtos obtidos foram os esperados.

Os resultados de XRD mostraram que a cristalinidade das AuNPs não foi alterada com a funcionalização da superfície com o tz, tz-SH ou com o oxa-SH, uma vez que os tamanhos calculados para os cristalitos na amostra ++ foi de 5,0 nm enquanto que nas demais variaram entre 6,4 e 8,0 nm. Levando em conta que a equação de Scherrer acarreta erros de cerca de 100% para NPs menores que 10 nm, estes tamanhos de cristalito não se encontram muito distintos. A distribuição de tamanho das AuNPs em todas as amostras foi obtida com precisão a partir dos histogramas relacionados às imagens de TEM, nos quais a variação de tamanho entre as amostras foi de 2,2 a 5,0 nm. Os resultados de AFM mostraram que o APTES modificou a superfície da lamínula, bem como confirmou a homogeneidade do filme de AuNPs.

Os resultados de SEM-EDS mostraram-se significativos por comprovar a presença de ouro nas amostras, bem como indícios da presença do oxa-SH na amostra ++oxa-SH. A intensificação das bandas *plasmon* com o tz, tz-SH e o oxa-SH depositados, com relação à amostra sem os grupos orgânicos, fica visível ao sobrepor os espectros de UV-Vis. Este resultado é de suma importância para o trabalho pois, com a intensificação da banda *plasmon*, a sensibilidade do sensor no qual pretende-se aplicar a rota também será intensificada. Os espectros de FTIR trouxeram informações importantes com relação à deposição do grupo oxa-SH na lamínula, uma vez que, através desta caracterização, ficou comprovada a deposição através da rota proposta, comparando os espectros da lamínula ++ e da lamínula ++oxa-SH.

O objetivo geral do trabalho foi atingido, pois os filmes finos foram formados e caracterizados por diversas técnicas, comprovando a estrutura, composição e

utilidade destes materiais, bem como apontou-se um possível uso deles em sensores de fibra ótica.

6. PERSPECTIVAS

O desenvolvimento deste trabalho permite uma série de propostas de continuidade, sendo algumas listadas a seguir:

- Caracterizar todas as amostras, em todos os estágios do procedimento, com as técnicas de XRD, TEM, SEM-EDS, espectroscopia UV-Vis e FTIR;
- Funcionalizar as AuNPs com outros grupos orgânicos luminescentes;
- Funcionalizar as AuNPs com tetrazóis com cadeias carbônicas menores e maiores, bem como tetrazóis com mais de uma cadeia a fim de verificar a influência destas cadeias na banda *plasmon* dos filmes;
- Caracterizar todos os compostos orgânicos por espectroscopia de massas, para obter uma análise mais precisa sobre as estruturas propostas;
- Aplicar a metodologia em fibras ópticas e usar estas fibras em sensores para verificar qual das variações aplica-se melhor a este uso.

7. REFERÊNCIAS

ACRES, R., G.; ELLIS, A. V.; ALVINO, J.; LENAHAAN, C.; KHODAKOV, D. A.; METHA, G. F.; ANDERSSON, G. G. Molecular structure of 3-aminopropyltriethoxysilane layers formed on silanol-terminated silicone surfaces. **The journal of physical chemistry**, v. 116, p. 6289-6297, 2012.

ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. A.; MAZALI, I. O. Vidros. **Química Nova na Escola**, 2000, no prelo.

BANNER, L. T.; TEKOB, S.; GARAY, F.; CLAYTON, B. T.; THOMAS, Z. P.; LINDNER, E.; RICHTER, A. G.; PINKHASSIK, E. Self-limiting robust surface-grafted organic nanofilms. **Chemistry of materials**, v. 22, p. 2248-2254, 2010.

BECHTOLD, I. H.; ECHER, J.; FARIA, G. C.; GALLARDO, H.; MOLIN, F.; GOBO, N. R. S.; DE OLIVEIRA, K. T.; VON SEGGERN, H. New columnar Zn-phthalocyanine designed for electronic applications. **The journal of physical chemistry B**, v. 116, p. 13554-13560, 2012.

BEDÊ, P. M. **Produção e caracterização de nanopartículas polimérico-magnéticas para aplicações biomédicas**. 2010. 73 f. Dissertação de Mestrado (Ciências dos Materiais) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ. 2010.

BIALA, N. Machine vision – na introduction to fiber-optic sensors. Disponível em: <<http://www.sensorsmag.com/sensors/machine-vision/an-introduction-fiber-optic-sensors-1075>>. Acesso em 12 dez 2015. 2001.

BRZOZOWSKA, E.; SMIETANA, M.; KOB, M.; GÓRSKA, S.; PAWLIK, K.; GAMIAN, A.; BOCK, W. J. Recognition of bacterial lipopolysaccharide using bacteriophage-adhesin-coated long-period gratings. **Biosensors and bioelectronics**, v. 67, p. 93-99, 2015.

BYKKAM, S., AHMADIPOU, M., NARISNGAM, S., KALAGADDA, V.R., CHIDURALA, S.C. (2015) Extensive Studies on X-Ray Diffraction of Green Synthesized Silver Nanoparticles. **Advances in Nanoparticles**, 4, 1-10. <http://dx.doi.org/10.4236/anp.2015.41001>

CALHOUN, M. F.; SANCHEZ, J.; OLAYA, D.; GERSHENSON, M. E.; PODZOROV, V. Electronic functionalization of the surface of organic semiconductors with self-assembled monolayers. **Nature Materials**, v. 7, p. 84-89, 2007.

CALLISTER Jr, W. D.; RETHWISH, D. G. **Fundamentals of Materials Science and Engineering**. 4. ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2012.

CAO, J.; GALBRAITH, E. K.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. V. Effective surface modification of gold nanorods for localized surface plasmon resonance-based biosensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 196, p. 360-367, 2012.

CONCEITOS BASICOS DE REDES DE BRAGG. Disponível em: <http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9243/9243_3.PDF>. Acesso em 12 dez 2015.

CRISTIANO, R. **Materiais moleculares funcionais contendo N-heterociclos: síntese e estudo de suas propriedades ópticas e térmicas**. 2008. 230 f. Tese de Doutorado (Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 2008.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray diffraction**. 3. ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 2001.

DE FARIA, Dalva L. A.; TEMPERINI, Marcia L. A.; SALA, Oswaldo. Vinte anos de efeito SERS. **Química Nova**, v. 22, n. 4, p. 541-552, 1998.

DEMKO, Z. P.; SHARPLESS, K. B. Preparation of 5-Substituted 1H-Tetrazoles from nitriles in Water. **Journal of Organic Chemistry**, v. 66, p. 7945-7950, 2001.

DHUMALE, V. A.; GANGWAR, R. K.; SHAH, P. V.; BHORASKAR, I. S. M.; SHARMA, R. B. Synthesis of cube-shaped gold nanostructured by electron irradiation. **Material Letters**, v. 65, p. 1605-1607, 2011.

DUANG, J.; YANG, M.; LAI, Y.; YUAN, J.; ZHAN, J. A colorimetric and surface-enhanced Raman scattering dual-signal sensor for Hg²⁺ based on Bismuthiol II-capped gold nanoparticles. **Analytica Chimica Acta**, v. 723, p. 88-93, 2012.

DUARTE, F. C. **Microscópio de tunelamento com varredura (STM) e microscópio de força atômica (AFM)**. 20 f. Campinas: FEEC/Unicamp, 2000.

DUFF, D. G.; BAIKER, A. A New Hydrosol of Gold Clusters. 1. Formation and Particle Size Variation. **Langmuir**, v. 9, p. 2301–2309, 1993.

FRITZ, M. C.; HÄHNER, G.; SPENCER, N. D. Self-assembled hexasaccharides: surface characterization of thiol-terminated sugars adsorbed on a gold surface. **Langmuir**, v. 12, p. 6074-6082, 1996.

FRYČOVÁ, M.; SYSEL, P.; KOČIŘÍK, M.; BRABEC, L.; HRABÁNEK, P.; PROKOPOVÁ, O.; BERNAUER, B., ZIKÁNOVÁ, A. Mixed matrix membranes based on 3-aminopropyltriethoxysilane endcapped polyimides and silicate-1. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 124, p. E233-E240, 2012.

GRABAR, K. C.; FREEMAN, R. G.; HOMMER, M. B.; NATAN, M. J. Preparation and characterization of Au colloid monolayers. **Analytical chemistry**, v. 67, p. 735-743, 1995.

HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. **Fundamentos de Física – Óptica e Física Moderna**. v. 4. 7. ed. LTC: Rio de Janeiro, 2007.

HE, L.; MUSICK, M. D.; NICEWARNER, S. R.; SALINAS, F. G.; BENKOVIC, S. J.; NATAN, M. J.; KEATING, C. D. Colloidal Au-enhanced surface plasmon resonance for ultrasensitive detection of DNA hybridization. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 9071-9077, 2000.

HEIDEMANN, B. R.; CHIAMENTI, I.; OLIVEIRA, M. M.; MULLER, M.; FABRIS, J. L. Plasmonic optical fiber sensors: enhanced sensitivity in water-based environments. **Applied optics**, v. 54, p.8192-8198, 2015.

HUANG, T.; XU, X. N. Synthesis and characterization of tunable rainbow colored colloidal silver nanoparticles using single-nanoparticle plasmonic microscopy and Spectroscopy. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 9867–9876, 2010.

HUSSAIN, I.; GRAHAM, S.; WANG, Z.; TAN, B.; SHERRINGTON, D. C.; RANNARD, S. P.; COOPER, A. I.; BRUST, M. Size-controlled synthesis of near-monodisperse gold nanoparticles in the 1-4 nm range using polymeric stabilizers. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 16398-16399, 2006.

HUTTER, E.; FENDLER, J. H. Exploitation of localized surface plasmon resonance. **Advanced materials**, v.16, n. 19, p. 1685-1706, 2004.

JAMES, S. W.; TATAM, R. P. Optical fibre long-period grating sensors: characteristics and application. **Measurement science and technology**, v.14, 2003.

JOINT COMMITTEE ON POWER DIFFRACTION STANDARD (JCPDS), File No. 04-0784.

KLAUS-JOERGER, T.; JOERGER, R.; OLSSON, E.; GRANQVIST, C. Bacteria as workers in the living factory: metal-accumulating bacteria and their potential for materials science. **Trends in Biotechnology**, v. 19, n.1, p. 15–20, 2001.

LEE, B.; ROH, S.; PARK, J. Current status of micro- and nano-structures optical fiber sensors. **Optical fiber technology**, v.15, p. 209-221, 2009.

LEE, J. D., **Química Inorgânica não tão concisa**. 4. ed. Edgard Blucher Ltda.: São Paulo, 1999.

LEE, J.; GOVOROV, O.; DULKA, J.; KOTOV, N. A. Bioconjugates of CdTe nanowires and Au nanoparticles: plasmon-exciton interactions, luminescence enhancement and collective effects. **Nano letters**, v. 4, p. 2323-2330, 2004.

LEFF, D. V.; BRANDT, L.; HEATH, J. R. Synthesis and characterization of hydrophobic, organically-soluble gold nanocrystals functionalized with primary amines. **Langmuir**, v. 12, p. 4723–4730, 1996.

LÉPINAY, S.; KHAM, K.; MILLOT, M-C.; CARBONNIER, B. In-situ polymerized molecularly imprinted polymeric thin films used as sensing layers in surface plasmon resonance sensors: Mini-review focused on 2010–2011. **Chemical papers**, v. 66, n, 5, p. 340–351, 2012.

MACHADO, A. S. **Quantificação do teor de char e finos de coque no pó de balão do alto-forno por difração de raios X**. 2011. 139 f. Dissertação de Mestrado (Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS. 2011.

MATTHIESEN, J. E.; JOSE, D.; SORENSEN, C. M.; KLABUNDE K. J. Loss of hydrogen upon exposure of thiol to gold clusters at low temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 9376-9379, 2012.

MELO, L.; BURTON, G.; DAVIES, B.; RISK, D.; WILD, P. Highly sensitive coated long period grating sensor for CO₂ detection at atmospheric pressure. **Sensors and actuators B: chemical**, v. 202, p. 294-300, 2002.

MOLIN, F. **Síntese e Caracterização de Novos Ligantes N-Heterociclos: Estudos em Química de Coordenação e suas Propriedades Fotofísicas**. 2008. 136 f. Tese de Doutorado (Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 2008.

MONTIEL-GONZÁLEZ, Z.; RODIL, S. E.; MUHL, S.; MENDONZA-GALVÁN, A.; RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, L. Amorphous carbon gold nanocomposite thin films: structural and spectro-ellipsometric analysis. **Thin solid films**, v. 519, p. 5924-5932, 2011.

NIST. National Institute of Standards and Technology. 1-Propanamine, 3-(triethoxysilyl). Publicado em 2011 pela Secretaria do Comércio dos Estados Unidos, em nome dos Estados Unidos da América. Disponível em: <<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?Name=3-aminopropyltriethoxysilane&Units=SI>>. Acesso em 21 mai 2015.

OKUYAMA, T., MASKILL, H. **Organic chemistry: a mechanistic approach**. Oxford: Oxford University Press, 2014.

OLDENBURG, S. J.; AVERITT, R. D.; WESTCOTT, S. L.; HALAS, N. J. Nanoengineering of optical resonances. **Chemical Physics Letters**, v. 288, p. 243–247, 1998.

OLIVEIRA, M. M. **Nanopartículas de prata e seus nanocompósitos com polianilina: síntese, caracterização e propriedades**. 2005. 174 f. Tese de Doutorado (Química) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR. 2005.

PADILHA, A. F.; AMBROZIO FILHO, F. **Técnicas de Análise Microestrutural**. São Paulo: Hemus, 1986.

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à Espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2010.

PRADEEP, Y.; ANSHUP. Noble metal nanoparticles for water purification: A critical review. **Thin solid films**, v. 517, p. 6441-6478, 2009.

QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028–1029, 2004.

RAD, A. G.; ABBASI, H.; AFZALI, M. H. Gold Nanoparticles: Synthesising, Characterizing and Reviewing Novel Application in Recent Years. **Physics procedia**, v. 22, p. 203–208, 2011.

RONCONI, C. M. **Obtenção de filmes finos de óxidos semicondutores ternários de banda larga pelo processo de decomposição de precursores metalorgânicos**. 2002. 146 f. Tese de Doutorado (Química – Área de Concentração: Química Inorgânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP. 2002.

SCHERRER, P.; GÖTTINGEN, N.G.W. **Math-Phys.** 2, p. 96-100, 1918.

SHIRAI, Y.; CHENG, L.; CHEN, B.; TOUR, J. M. Characterization of self-assembled monolayers of fullerene derivatives on gold surfaces: implications for device evaluations. **Journal of American Chemical Society**, v. 128, p. 13479-13489, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípios de análise Instrumental**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SRIVASTAVA, R. M.; NEVES FILHO, R. A. W.; SCHNEIDER, R.; VIEIRA, A. A.; GALLARDO, H. Synthesis, optical properties and thermal behaviour of 1,3,4-oxadiazole-based twin dimers. **Liquid Crystals**, v. 35, p. 737-742, 2008.

TAATJES, D. J.; QUINN, A. S.; RAND, J. H.; JENA, B. P. Atomic Force Microscopy: High Resolution Dynamic Imaging of Cellular Molecular Structure in Health and Disease. **Journal of Cellular Physiology**, v. 228, p. 1949-1955, 2013.

TAO, H.; HU, T.; YAN, J.; DI, J. A comparative study of different reagentless plasmon sensors based on Ag-Au nanoparticles for detection of Hg. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 208, p. 43-49, 2015.

TIEDEMANN, D.; TAYLOR, U.; REHBOCK, C.; JAKOBI, J.; KLEIN, S.; KUES, W. A.; BARCIKOWSKI, S.; RATH, D. Reprotoxicity of gold, silver and gold-silver alloy nanoparticles on mammalian gametes. **Analyst**, v. 139, p. 931-942, 2014.

TU, M. H.; SUN, T.; GRATTAN, K. T. V. Optimization of gold-nanoparticle-based optical fibre surface plasmon resonance (SPR)-based sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.164, p. 43–53, 2012.

URRUTIA, A.; GOICOECHEA, J.; RICCHIUTI, A. L.; BARRERA, D.; SALES, S.; ARREGUI, F. J. Simultaneous measurement of humidity and temperature based on a

partially coated optical fiber long period grating, **Sensors and Actuators B: Chemical** (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.12.031>

USHA, S. P.; MISHRA, S. K.; GUPTA, B. D. Fiver optic hydrogen sulfide gas sensors utilizing ZnO thin film/ZnO nanoparticles: A comparison of surface plasmon resonance and lossy mode resonance. **Sensors and actuators B: Chemical**, v. 218, p. 196-204, 2015.

WESTPHAL, E. **Síntese de cristais líquidos funcionalizados contendo o heterociclo 1,3,4-oxadiazol**. 2013. 363 f. Tese de Doutorado (Química) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC. 2013.

WOLFBEIS, O. S. Fiber-optic chemical sensors and biosensors. **Analythical Chemistry**, v. 80, p. 4269-4283, 2008.

WU, You-Lin; LIN, Jing-Jenn; HSU, Po-Yen; HSU, Chung-Ping. Highly sensitive polysilicon wire sensor for DNA detection using sílica nanoparticles/ γ -APTES nanocomposite for surface modification. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 155, p. 709-715, 2011.

XU, S.; YAO, Y.; LI, Z.; ZHANG, H., HUANG, F.; HUANG, W.. Electrochemical rebuilding of purê gold surfasse into flower-like nanostructured gold films. **Materials Letters**, v. 82, p. 202-204, 2012.

YANG, H., ZHOU, H., HAO, H., GONG, Q., NIE, K., Detection of Escherichia coli with a label-free impedimetric biosensor based on lectin functionalized mixed self-assembled monolayer, **Sensors and Actuators B: Chemical** (2015), <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2015.08.034>

YOUNGMAN, R. E.; KIEFFER, J.; BASS, J. D.; DUFFRÈNE, L. Extended structural integrity in ntework glasses and liquids. **J. Non-Cryst. Sol.**, v. 222, p. 190-198, 1997.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química nova**, v. 30, n. 6, p. 1469-1479, 2007.

ZHAO, H.; QU, Z.; YE, H.; XIONG, R. *In situ* hydrothermal synthesis of tetrazole coordination polymers with interesting physical properties. **Chemical Society Reviews**, v. 37, p. 84-100, 2008.